

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-062893

(43)Date of publication of application : 18.03.1991

(51)Int.Cl.

C10M167/00  
 // C10M159/16  
 C10M167/00  
 C10M129:93  
 C10M129:95  
 C10M133:56  
 C10M133:58  
 C10M133:54  
 C10M149:22  
 C10M159:16  
 C10M137:10  
 C10M129:10  
 C10M133:04  
 C10M136:20  
 C10M137:02  
 C10M137:04 )  
 C10M159/16  
 C10M145:04  
 C10M149:22 )  
 C10N 10:04  
 C10N 30:04  
 C10N 30:10  
 C10N 40:25

(21)Application number : 02-087599

(71)Applicant : EXXON CHEM PATENTS INC

(22)Date of filing : 03.04.1990

(72)Inventor : FETTERMAN JR GLEN PAUL  
SCHETELICH ALAN ALVIN

(30)Priority

Priority number : 89 332906 Priority date : 03.04.1989 Priority country : US

(54) IMPROVED LOW ASH LUBRICANT COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an improved low ash lubricant composition capable of reducing the deposition of carbon on an engine and containing a long chain hydrocarbon-substituted (di) carboxylic acid or an oil soluble salt of an ester thereof, a polyamine, a Mannich condensation product, an antioxidant and a specific thiophosphorate.

CONSTITUTION: An improved low ash lubricant composition comprises (A) (i) a 2-10C long chain hydrocarbon-substituted (di)carboxylic acid(anhydride) or an oil soluble salt of an ester thereof, amide, etc., (ii) a 2-10C polyamine and (iii) a Mannich condensation product, (B) an oil soluble antioxidant and (C) dihydrocarbyl dithiophosphorate with the lubricating oil having a level of the total sulfated ash content(SASH) of less than 0.6 wt.% and a weight ratio of SASH: an ash-free dispersing agent being 0.01:1 to 0.2:1.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-62893

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月18日

C 10 M 167/00

8217-4日※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 57 頁)

⑮ 発明の名称 内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

⑯ 特 願 平2-87599

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

優先権主張 ⑱ 1989年4月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 332906

⑳ 発 明 者 グレン・ポール・フェットマン・ジュニア 米国ニュージャージー州モリス・ブレインズ、マラバーデ  
⑳ 発 明 者 アラン・アルビン・シエトリック 米国ニュージャージー州スコッチ・ブレインズ、エツジウッド・テラス2294  
㉑ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテンツ・インコーポレイテッド 米国ニュージャージー州リンデン、イースト・リンデン・アベニュー1900  
㉒ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

要 綱 要

1. 発明の名称

内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 主成分の潤滑粘度の油と、

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、脂肪酸、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1〜2.5モルのホルムアルデヒド及び、0.5〜2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ結合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適量ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換された

アミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを 1〜2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5〜2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC<sub>2</sub>〜C<sub>10</sub>、たとえばC<sub>2</sub>〜C<sub>8</sub>モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000〜5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の溶解性の無灰分分散剤の少なくとも2重量%と；

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の溶解性酸化防止剤と；

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の酸素原子を有する少なくとも1種の溶解性ジヒドロカルビルジチオホスホレート物質と

からなり、潤滑油が 0.5重量%未満の全硫酸化灰分(SASH) レベル及び 0.01 : 1〜0.2 ;



レンポリアミンがなる請求項19記載の組成物。

- (21) SASHレベルが0.2～0.45重量%である請求項20記載の組成物。
- (22) SASH:無灰分分散剤の比が0.02:1～0.15:1である請求項21記載の組成物。
- (23) 組成物がさらに高分子量の炭化水素重合体組成物に含有する請求項22記載の組成物。
- (24) (A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの塩溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；  
(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくは

くはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>、たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が1,000～5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の塩溶性の無灰分分散剤の10～40重量%と；

(B) 少なくとも1種の3～40重量%の油溶性酸化防止剤と；

(C) ヒドロカルビル酸がそれぞれ平均して少なくとも3種の炭素原子を有する少なくとも1種の5～15重量%の塩溶性ジヒドロカルビル

- 7 -

ジチオ炭酸塩物質と；

(D) 添加剤パッケージ体系物における全無灰炭化分値(SASH)及び前記炭庫物における無灰分分散剤の濃度が前記無灰分分散剤の1重量部当たり0.01～0.2重量部のSASHである50～80重量%のペース料と

(25) 1重量%未満の硫黄含有量を有する通称硫黄の燃料と組合せてディーゼルエンジンに使用するのに適した重質ディーゼルランクウス燃料油の性能を向上させるに際し、0.0重量%未満の前記潤滑油における全無灰炭化分(SASH)レベルと0.01～0.2:1のSASH:無灰分分散剤の重量比とを与えるような潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの塩溶性塩、アミド、イミド、オキサゾ

- 8 -

リン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>、たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が1,000～5,000

- 9 -

- 10 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の炭灰分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質とを与えることを特徴とする重質ディーゼルラングケース潤滑油の性能を向上させる方法。

(26) 米田石油炭素CE仕様に含取するのを通じた重質ディーゼル潤滑油を製造するに際し、0.5重量%未満の前記潤滑油における全炭酸化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分散剤の重量比とを有するよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステルは油溶性、アミド、イミド、オキサゾ

リン及びエステル又はその重合体；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと重合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>、たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が1,000~5,000

- 11 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性炭灰分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸物質とを与えることを特徴とする重質ディーゼル潤滑油の製造方法。

(27) 密着トップランドピストンを備える少なくとも1個のシリンダを設けたディーゼルエンジンに使用するのに適した重質ディーゼルラングケース潤滑油の性能を向上させるに際し、0.6重量%未満の前記潤滑油における全炭酸化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分散剤の重量比とを有するよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー

- 12 -

及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステルは油溶性、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその重合体；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと重合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>、

- 13 -

- 14 -

たとえば  $C_2 \sim C_8$  モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000～5,000 の数平均分子量を有する少なくとも 1 種の油溶性の無灰分分散剤の少なくとも 2 重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも 3 種の炭素原子を有する少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ酸誘導体と

を与えることを特徴とする重質ディーゼルラングース潤滑油の性能を向上させる方法。

(28) ディーゼルエンジンが、0.3重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項 27 記載の方法。

(29) 通常液体の燃料がメタノールからなる請求項 28 記載の方法。

(30) 潤滑油ラングースと少なくとも 1 種の密着トップランドピストンとを設けたディーゼルエンジンにおいて、前記ラングース

には潤滑上有効量の潤滑油組成物を含ませ、前記潤滑油組成物は潤滑油組成物の主要の油と、

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステル、の塩溶性塩、アミド、イミド、オキサソリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニヒト縮合生成物；及び (A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカーボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び 0.5～2モルのポリアミンと

- 15 -

組合せて生成されたマンニヒト縮合生成物よりなる群から選択され、上記 (i)、(ii) 及び (iii) における長鎖炭化水素置換が  $C_2 \sim C_{10}$ 、たとえば  $C_2 \sim C_8$  モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン重合体が 1,000～5,000 の数平均分子量を有する少なくとも 1 種の油溶性の無灰分分散剤の少なくとも 2 重量%と、

(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも 3 種の炭素原子を有する少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ酸誘導体と

からなり、潤滑油が 0.01～0.8 重量%の全硫酸灰分 (SASH) レベルと 0.01:1～0.2:1 の SASH:無灰分分散剤の重量比とを特徴とするディーゼルエンジン。

(31) ディーゼルエンジンが、0.3重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項 30 記載のディ

- 16 -

ーゼルエンジン。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、エンジンの炭素沈着における顕著な減少を示す潤滑油組成物に関する。より詳細には本発明は、ディーゼルエンジンに使用するのに適した高分子量の無灰分分散剤と油溶性酸化防止剤と油溶性ジヒドロカルビルジチオ酸誘導体とを含有する低い全硫酸灰分潤滑油組成物に向けられる。

#### [従来の技術]

特にディーゼルエンジン車両における最小のエンジン比着物と低い潤滑油消費率との改善を示す潤滑油組成物を提供することが工業の目的である。

従来使用されている潤滑油添加剤のうち、ジヒドロカルビルジチオ酸誘導体類はモータ車における摩擦の低減、すなわち酸化防止、ベアリング腐蝕防止、及び弁列における過度の圧力/摩擦低減を果す。

- 17 -

- 18 -

初期の特許は、ジアルキルジチオ炭酸亜鉛と組合せてポリソフテニルスチンイミド分散剤を使用する組成物を例示しており、これらはたとえば洗剤、粘度増強剤、増粘剤などの他の慣用の添加剤と共に潤滑油組成物中に用いられる。これら初期の特許の典型例は、米国特許第

3,018,247号、第 3,018,250号及び第 3,018,251号である。

現在、硫磺系コンバータの触媒剤であり、かつ亜鉛自身は腐蝕化成分の原因となるので、当業界はこの種の亜鉛-炭素含有モータ油成分を減少させ或いは除去することを要求している。炭素含有の潤滑剤添加物を減少させることに向けられた従来技術の例は、米国特許第 4,147,640号、第 4,330,420号及び第 4,530,234号である。

米国特許第 4,147,640号は改善された酸化防止性及び耐酸腐性を有する潤滑油に関し、これらは 6~8 個の炭素原子と約 1~3 個のオレフィン系二重結合とを有するオレフィン系炭化水素を腐蝕及び酸化水素と同時に反応させた後、得られた反

応中間体をさらにオレフィン炭化水素と反応させることにより得られる。これらの添加剤は一般に、たとえば過亜硫酸亜鉛触媒剤、ポリソフテニルスチンイミド分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような慣用の他の油添加剤と組合せて使用されたと開示されている。亜鉛触媒剤の量を著しく減少させて「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成せうと開示されているが、これらの特許は Z 系一成分を意味し、全 SASH レベルでないことは明らかである。

米国特許第 4,330,420号は、相乗効果のジアルキルジフェニルアミン酸化防止剤と酸化ポリオレフィンとを含ませる結果、向上した酸化安定性を有する低灰分の低炭素含有モータ油に関するものである。これら 2 種の添加剤の間の相乗効果は、ジチオ炭酸亜鉛の形態における炭素の減少量を補うと開示されている。充分配合されたモータ油は、2~10 重量%の炭化水素分散剤と 0.5~5 重量%の上記マグネシウム若しくはカルシウム脂肪酸塩（少なくとも 0.1%のマグネシウム若しくはカルシウム

を与える）と 0.5~2.0 重量%のジアルキルジチオ炭酸亜鉛と 0.2~2.0 重量%のジアルキルジフェニルアミン酸化防止剤と 0.2~4 重量%の酸化ポリオレフィン酸化防止剤と 2~10 重量%の第一エチレンプロピレン V<sub>1</sub> 向上剤と 2~10 重量%の第二 V<sub>2</sub> 向上剤とで構成され、第三 V<sub>3</sub> 向上剤はメタクリレート三元重合体及び炭素のベース油とで構成されると言われる。

米国特許第 4,539,324号公報は金属ジチオ炭酸亜鉛が酸化防止剤としては有用であるが灰分の原因となると開示しており、さらに 8~38 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種の脂肪族オレフィン系不飽和炭化水素を腐蝕及び少なくとも 1 種の脂肪族エステルと同時に反応させて反応中間体を、これを次いで他の腐蝕及びシクロペンタジエン若しくは低炭素 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> アルキル置換シクロペンタジエン二重結合と反応させることにより作成された反応生成物からなる無灰分酸化防止剤を開示している。潤滑油組成物におけるこれら添加剤は一般に、たとえば中性及び過亜硫酸のカルシウム若しくは

マグネシウムアルカリスルホネート、分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような他の慣用の油添加剤と共に使用されると開示されている。この発明の添加剤を使用する場合には亜鉛添加剤の量を著しく減少させて、「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成せうと開示されている。この場合も、この米国特許は Z 系由来の灰分を意味し、全 SASH でないことは明らかである。

したがって、ワニス形成及び腐蝕を抑制することにより、このワニス及び腐蝕が開口部間隙及び可動部品におけるクリアランスの減少を最小化させて内部機構の効率に及ぼす悪影響を最小化させるべく、金属洗剤がモータ油に使用されている。

米国特許第 4,069,791号は過亜硫酸アルカリ金属化合物の少量における結垢油ペースト、ジヒドロカルビルジチオ炭酸亜鉛（ZDDP）と、置換トリアルカンオールアミン化合物とがなる低灰分の結垢潤滑油組成物に関するものであり、ZDDP 化合物の少なくとも 50% はアルカリ

ルジチオ炭酸亜鉛で構成されて、MS IIC試験線及び $-38^{\circ}\text{C}$ ベアリング重量損失試験に合格する配合モータ油を生成させる。この特許は、過熱性カルシウム洗剤とZDDPとトリアルカンニールアミンとを含有すると共に粘度指数向上性、酸化防止性、分散性及び潤滑性を付与する未特定の種類の潤滑油添加剤をも含有する3種の組成物を例示している。例示された組成物はそれぞれ、例示されたCa及びZn濃度に対し約0.68重量%のSASHLレベルを有する。ディーゼルモータ油組成物については例示されていない。

米国特許第4,153,562号は酸化防止剤に関するものであって、比較的低い灰分含有量の自動車クランクケース組成物における重質用途を目的とした配合潤滑油につき特に有用であると例示され、ここで酸化防止剤は酸化アルキルフェノールのホスホロジチオエートとたとえばステレンのような不飽和化合物との組合によって製造される。これら酸化防止剤は、潤滑油組成物において0.3~1.25重量%のレベルで例示され(実用例3)。

- 23 -

きない。

米国特許第4,165,292号公報は、過熱性金属化合物が自動車クランクケース潤滑油剤に効果的な腐蝕を与えると共に過熱性添加剤がたとえば無灰分油におけるように存在しない場合、又はこの種の添加剤がたとえば「低灰分」油におけるように減少量で存在する場合、錆発生が重大な問題になると開示している。この種の油に対する要求は、ASTMシークスIICエンジン試験で磨耗される。この特許は、油溶性の脂肪酸性有機亜鉛化合物(上記脂肪酸を有する)と12~50個の炭素原子を有するアルキル若しくはアルキル置換コハク酸とからなる無灰分形成の腐蝕若しくは錆防止剤を開示している。脂肪酸性有機亜鉛化合物及びカルボン酸化合物は、所望の錆防止性を達成するために一緒に使用することが必要とされる。最良の結果は、存在する置換コハク酸の中性塩を形成するのに要する量よりも過剰の量を用いて達成される。

米国特許第4,502,976号は、潤滑油分散剤と過

これはさらに約2.65重量%(a.i.)の亜酸化ポリソシアニルスクンイミド分散剤と約

0.08重量%の過熱性スルホン酸マグネシウム洗剤添加剤としてのMgと約0.10重量%のジアルキルジチオ炭酸亜鉛摩擦防止剤(混合Ca/Csアルキル基を有する)としてのZnとを含有する。

米国特許第4,157,972号公報は、亜鉛添加剤及び無灰分潤滑組成物に対する傾向が金属腐蝕剤に対する非金属(無灰分)代替物の製造を必要とすることを示しており、テトラヒドロピリミジン置換化合物に属するものであって無灰分酸及び錆防止剤として有用であると開示されている。この特許の実施例は、フォードV8Wニス試験(第I表)における各種の潤滑油組成物の性能を、過熱室内試験(第II表)における「低灰分」若しくは「無灰分」として呼ばれる他の組成物の性能と比較している。「低灰分」組成物のSASHLレベルは報告されておらず、金属洗剤-及びZDDP-成分につき示された情報からは決定することがで

- 24 -

腐蝕性金属洗剤とジアルキルジチオ炭酸亜鉛摩擦防止添加剤と銅水ポリソシアニルコハク酸とを上記の酸で含有する改良クランクケース潤滑油組成物に関する。3重量%のポリソシアニルスクンイミド分散剤と銅水ポリソシアニルコハク酸と過熱性金属スルホン酸若しくは過熱性酸化石灰炭酸洗剤とジアルキルジチオ炭酸亜鉛摩擦防止剤をベース油中にそれぞれ3.0、3.0、2.0、1.0及び91.0重量%の量で含有する潤滑油組成物の例が開示されている。

ヨーロッパ特許第24,146号は銅酸化防止剤を含有する潤滑油組成物に属し、1.0重量%の400TBNスルホン酸マグネシウム(9.2重量%のマグネシウムを含有する)と0.3重量%の250TBN石炭酸カルシウム(9.3重量%のカルシウムを含有する)とジアルキルジチオ炭酸亜鉛とを含有する潤滑油組成物における銅酸化防止剤を例示しており、全ジアルキルジチオ炭酸亜鉛においてアルキル基又はこれらの基の混合物は4~5個の炭素原子を有すると共に第2Ssを約65%の

- 25 -

- 863 -

- 26 -



イソブチルアルコールと反応させ、かつ35%のデミルアルコールとの混合液と反応させて潤滑剤組成中に1.0重量%の濃度を与えることにより作成される。

公開英特許出願第 2,052,872号は酸化アルキルフェノールと触媒性カルボキシル分散剤とからなる添加剤組成物に関し、この分散剤は少なくとも1300の数平均分子量を有する炭化水素基を有して、炭分生成剤と組合せることが開示されている。

しかしながら、乗用車及び軽貨トラック用の潤滑油組成物を重質ディーゼル用を目的とする燃費油に変換するのは極めて困難である。

R. D. ヘルマンのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文No.851720(1983)は、重質ディーゼルエンジンにおける燃費を抑制するための各種の潤滑剤組成物の相対的燃費を測定するエンジン試験法につき開発研究を報告している。この論文が示すところでは、ディーゼルエンジンピストンにおけるクラウンランド沈着物の実験値

分析は高分子量エステルを含有する有機結合剤が存在することを示し、さらにこの論文は中性の重生成物が沈着物に見られる結合剤の先駆体となつていくことを示唆している。前掲の早退による喪失を防止するには、改良された酸化防止剤が重要となりうることが示されている。

A. A. シェリツヒのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文No.831722(1983)は、PC-1型の重質ディーゼルの潤滑性能に関する潤滑油パラメータの作用につき報告している。過去30年間にわたり重質ディーゼル油工業における燃費は硫酸化炭分レベルを1960年代の2.5重量%硫酸化炭分(SASH)から北米の典型的な0.8~1重量%のSASHレベルまで低下させ、それに伴ってHD級の全量凝点(TBN)D2495値を20以上の数値から現在北米で典型的な7~10のTBN値まで低下させていることに注目される。このようなSASH及びTBNレベルにおける低下は、論文によれば、無炭分ディーゼルの炭分及び無炭分分散剤を包含する無炭分成分の性能向上に

- 27 -

原因する。ディーゼルエンジン試験においてはピストン沈着物好しくは前掲のレベルとSASH若しくはTBNレベルとの間に顕著な相関関係が見られず、約1~2%のSASHレベルに対し約8~17%のTBNレベルである。これに対し、無炭分成分処理のレベルとピストン沈着物の量(92%信頼レベルにおける)及び燃費(98%信頼レベルにおける)との間には顕著な相関関係が見られた。これら論文によれば、この相関関係は約0.5%未満の平均燃費レベルを有するディーゼル燃料に向けられることに注目される。さらに、炭分の容積レベルはより高濃度のエンジン領域で加速されることも示される。この論文が結論したところでは、97%の信頼レベルにおいて、油消費とピストン沈着物(特にトップランド沈着物)との間には相関関係が存在し、次の2種の減少に基づく油消費の増大に原因すると認める:(1)これらの沈着物はトップランドを下方に搬送する量を減少させてピストンの環状リングの背後におけるガス負荷を減少させ、決いて油消費を高め、

- 28 -

さらに(2)トップランド沈着物によりピストンシリンダのライナの孔研磨を増大させ、決いてこれは研磨された孔通過に沿ったシリンダの燃焼室中への油の移動により油消費を高める。したがって、この論文はトップランド沈着物を減少させ、したがって油消費を減少させるには、油中の炭分減少を追求すべきであると結論している。

この1983年のシェリツヒの論文は2種の試験油の組成を報告しており、そのそれぞれは約1%のSASHと10及び90のTBNレベルとをそれぞれ有し、各配合油は適量基性の金属洗剤を基剤原料と一様に含有する。

J. A. マックギーハンのSAE論文No.831721、第 4,448-4,469頁(1984)は、トップランド沈着物と燃料消費と潤滑油粘度とがディーゼルエンジンの燃費及びシリンダの孔研磨に対する作用を検討する一連の重質ディーゼルエンジン試験の結果を要約している。さらに、これらの論文が示すところでは、過度のトップランド沈着物は高い油消費とシリンダの孔研磨とを生ぜしめるが、シ

- 29 -

- 30 -

リングの腐蝕は低アルカリ度の油における腐蝕により実質経路でも生ずると付け加えている。したがって、これら論文は、油が孔腐蝕の腐蝕を最小化するのに充分なアルカリ度を与えるべきであると結論としている。さらに、これら論文が報告するところでは、A V L-M 80 K T Z 875 (ターボチャージ) の 120 時間試験にて 0.2% 窒素値と組合せて試験した 0.01 % 硫黄化炭分の実験油は最小のトップランド沈着物と極めて低い油濁質とを与え、これは「極めて効果的な低炭分防止剤」に等しいと言われる。この後者の成分については、それ以上規定されていない。さらに、この論文の第 4 図に示されたデータからは、炭分レベルを 1% 未満に減少させる経済性の利点がないと思われる。何故なら、エンジンにおける油消費が実際には S A S H を 1% から 0.01 % まで低下させた際の上昇したからである。このことは、油の腐蝕作用から生ずる孔腐蝕の結果として油消費を防止するのに充分なアルカリ度を得るには、低い揮発性 S A S H レベルを必要とするという見

解を裏付けている。

マックギー・ハンが試験したところでは、トップランドにおける沈着物は油消費と相関するが、高濃度の硫黄化炭分には直接関係せず、したがってこれら沈着物はクラッキング油組成により制御しうると記載している。

#### 【発明の要旨】

本発明によれば、多量成分としての潤滑粘度の油と、少量成分としての (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量炭分分散剤、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤、及び (C) 少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸塩摩擦防止剤とからなる低硫黄化炭分の重質ディーゼル潤滑油組成物が提供され、ここで潤滑油は約 0.8 重量% S A S H 未満の全硫黄化炭分 (S A S H) レベルと約 0.01 ~ 約 0.2 : 1 の S A S H : 分散剤の重量比とを特徴とする。

更に、本発明の低炭分潤滑油は重質ディーゼルエンジンにて極めて減少したクラウン

- 31 -

ランド沈着物を造成すると共に、産業上許容しうる前につき所望される性能特性をさらに維持することが実行せられた。特に本発明は、驚くことに 1987 年 4 月に発効した近代的な極めて厳格な重質ディーゼル潤滑油仕様、すなわち米国石油協会の C E 仕様に合格する低炭分組成物を与えることが判明した。したがって本発明は米国石油協会 C E 仕様に合格するのに適した重質ディーゼル潤滑油の製造方法を提供し、この方法は前記潤滑油における全硫黄化炭分 (S A S H) レベルを約 0.8 重量% 未満にすると共に、S A S H : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を調節し、かつ前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量炭分分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 摩擦防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸塩組成物を含有させ、ここで前記ジチオ炭酸塩におけるヒドロカルビル基のそれぞれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有

- 32 -

する。

さらに本発明は、少なくとも 1 種の重質トップランドピストンを備えたディーゼルエンジンに使用するのに適し、好ましくは 1 重量% 未満の炭素含有量を有する通常液体の燃料油により駆動させるのに適した重質ディーゼル潤滑油の性能を向上させる方法をも提供し、この方法は前記潤滑油における全硫黄化炭分 (S A S H) レベルを約 0.8 重量% 未満にすると共に、S A S H : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量炭分分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 摩擦防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジチオ炭酸塩とを含有させ、ここで前記ジチオ炭酸塩におけるヒドロカルビル基のそれぞれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する。

- 33 -

- 34 -

## 成分 A

本発明に有用な無炭分の要素若しくはエステル含有分は、(i) 長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性遷、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) ほぼモル割合の長鎖炭化水素置換フェノールを約 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び約 0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッ結合生成物；並びに(A-4) 長鎖炭化水素置換モノ及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつほぼモル割合の長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有フェノール中間アダクトを約 1～2.5モルのホルムアルデヒド及び約 0.5～2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッ結合

生成物よりなる群から選択される一員で構成され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>、たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>モノオレフィンの重合体であり、この重合体は約1,000～約5,000の数平均分子量を有する。

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノ及びジカルボン酸又はエステル若しくは無水物とアミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物よりなる群から選択されるその求核性反応体との油溶性遷、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル。長鎖ヒドロカルビル重合体置換されたモノ若しくはジカルボン酸物質、すなわち本発明に用いられる酸、酸無水物若しくは酸エステルは長鎖炭化水素重合体（一般にポリオレフィン）とモノ不飽和カルボキシル反応体との反応生成物を包含し、前記モノ不飽和カルボキシル反応体は(i)モノ不飽和C<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>ジカルボン酸（好ましくは(a)カルボキシル基が禁位（すなわち隣接する炭素原子に位置する）であるもの、及び(b)前記隣接炭素原子の少なくとも一方、

- 35 -

好ましくは両方が前記モノ不飽和の部分であるもの；(ii)たとえば上記(i)の無水物又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコール誘導モノ若しくはジエステルのような(i)の誘導体；(iii)炭素-炭素二重結合が閉鎖式：



のカルボキシ基に共役結合したモノ不飽和C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>モノカルボン酸；及び(iv)たとえば上記(iii)のC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコール誘導モノエステルのような(iii)の誘導体よりなる群から選択される少なくとも一員で構成される。重合体との反応に際し、モノ不飽和カルボキシル反応体のモノ不飽和は飽和される。たとえば、無水マレイン酸は重合体置換された無水コハク酸となり、またアクリル酸は重合体置換されたアロヒオン酸となる。典型的には、添加される重合体1モル当り約0.7～約4.0モル（たとえば0.8～2.8モル）、好ましくは約1.0～約2.0モル、毎に好ましくは

- 37 -

- 36 -

約1.1～約1.7モルの前記モノ不飽和カルボキシル反応体を反応時に添加する。

一般に、重合体の全部はモノ不飽和カルボキシル反応体と反応せず、反応生成物は置換されていない重合体を含有する。重合体置換されたモノ若しくはジカルボン酸物質（本明細書中では「官能基」重合体若しくはポリオレフィンとも称する）、置換されていないポリオレフィン及びその他の炭素の高分子副生物、たとえば置換化ポリオレフィン（本明細書中には「非官能基」重合体とも称する）を、本明細書中では總称して「生成残留物」又は「生成混合物」と称する。置換されていない重合体は、典型的には反応混合物から除去されず（何故なら、この種の除去は困難であり、かつ産業上不可能なためである）、かつモノ不飽和カルボキシル反応体が除去された生成混合物をアミン若しくはアルコールとのその他の反応につき以下に説明するように用いて分散液を作成させる。

反応に添加された重合体（これは反応を受けて

- 38 -

も受けなくてもよい)の1モル当りに反応したモノ不飽和カルボキシル反応体の平均モル数の特性化を、ここでは官能価と称する。この官能価は、(i)水酸化カリウムを用いる得られた生成混合物の鹸化数の測定;及び(ii)当業界で周知された技術を用いる添加量重合体の数平均分子量に基づく。官能価は、単に得られた生成混合物について規定される。得られた生成混合物に含有される前記反応混合物の量はその後に変化させ(すなわち当業界で知られた技術により増大させ若しくは減少させ)うるが、この種の改変は上記のような官能価を変化させない。ここで用いる「置換体置換されたモノカルボン酸物質」及び「置換体置換されたジカルボン酸物質」という用語は、この種の改変を受けても受けなくても生成混合物を意味することを意図する。

したがって、置換体置換されたモノ-及びジ-カルボン酸物質の官能価は典型的には少なくとも約 0.5、好ましくは少なくとも約 0.8、特に好ましくは少なくとも約 0.9であり、典型的には約

0.5~約 2.8(たとえば 0.6~2)、好ましくは約 0.8~約 1.4、特に好ましくは約 0.9~約 1.3の範囲で変化する。

この種のモノ不飽和カルボキシル反応体の例は、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロルマレイン酸、無水クロルマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、並びにこれらの低級アルキル化(たとえばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)酸エステル、たとえばマレイン酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸メチルなどである。

モノ不飽和カルボキシル反応体と反応して反応体Aを形成する好適オレフィン置換体は、多モル量のC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>(たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)モノオレフィンからなる置換体である。この種のオレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1、ステレンなどを包含する。置換体は、たとえばポリイソブチレンのような単独置換体、並びにたとえばエチレンとプロピレン;アチレンとイソブチレン;プロピレ

- 39 -

ンとイソブチレン;などのようなこれらオレフィンの2種若しくはそれ以上の共重合体とすることができ、イソブチレンとアテン-1とアテン-2との混合物の割合により製造される置換体の混合物、たとえば約40%までのモノマー単位がアテン-1及びアテン-2から誘導されたものであるポリイソブチレンがその例であり、かつ好適なオレフィン置換体である。他の共重合体は、少モル量(たとえば1~10モル%)の共重合体モノマーがC<sub>4</sub>~C<sub>16</sub>非共役ジオレフィンである共重合体、たとえばイソブチレンとアタジエンとの共重合体、或いはエチレンとプロピレンと1,4-ヘキサジエンとの共重合体などを包含する。

或る場合には、オレフィン置換体は完全に飽和された、たとえばエチレン-プロピレン共重合体とすることもでき、これは分子量を調整するための調節剤として水を含有するチーグラ-ナッタ合成により製造される。

一般に、反応体Aの生成に使用されるオレフィン置換体は約 1,000~約 5,000、好ましくは約

- 40 -

1,150~4,000、より好ましくは約 1,300~約 3,000、特に好ましくは約 1,500~約 3,000の数平均分子量を有する。特に好適なオレフィン置換体は約 1,300~約 2,500の範囲の数平均分子量を有し、置換体連鎖1個当りほぼ1個の末端二重結合を有する。本発明で有用な極めて有力である分散添加物の特に有用な出発物質は、約40%までのモノマー単位がアテン-1及び(又は)アテン-2から誘導されたポリイソブチレンである。この種の置換体の数平均分子量は数値の公知技術により決定することができる。この種の便利な決定方法はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)であって、分子量分布の情報をもちらに与える

[W. W. ヤウ、J. J. カークランド及びD. D. アワイ、「モダン・サイズ・エクスクルージョン・リキッド・クロマトグラフィー」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社、ニューヨーク(1979)。

一般にオレフィン置換体は約 1.0~4.5、より典型的には約 1.5~3.0の分子量分布(重量平均

- 41 -

- 42 -

分子重と数平均分子重との比、すなわち $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ を有する。

重合体は、各種の方法によりモノ不飽和カルボキシル反応体と反応させることができる。たとえば、重合体を先ず徐々に重合体の濃度に対し約 1～5重量%、好ましくは 3～7重量%の塩素若しくは臭素までハロゲン化（すなわち塩素化若しくは臭素化）することができ、これは塩素若しくは臭素を重合体中に 50～250℃の温度、好ましくは 110～160℃、たとえば 120～140℃にて約 0.5～10時間、好ましくは 1～7時間にわたって通過させる。ハロゲン化された重合体を次いで充分量のモノ不飽和カルボキシル反応体と 100～230℃、一般に約 120～235℃にて約 0.5～10時間、たとえば 3～8時間にわたって反応させて、得られた生成物がハロゲン化重合体 1モル当り所望モル数のモノ不飽和カルボキシル反応体を含有するようにする。この一般処理手順の方法は米国特許第 3,087,436号、第 3,172,892号、第 3,272,746号などに教示されている。或いは、重合体とモノ不

飽和カルボキシル反応体とを混合し、かつ加熱しながら温床を熱物質に埋入する。この種の方法は米国特許第 3,215,707号、第 3,231,587号、第 3,912,764号、第 4,110,349号、第 4,234,435号及び英国特許第 1,440,219号公報に開示されている。

代案として、重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とを高められた温度で接触させて、熱「エン」反応を生ぜしめることもできる。熱「エン」反応は米国特許第 3,361,673号及び第 3,401,116号に従来記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

好ましくは本発明で用いる重合体は、対応の重合体検量曲線を用いる高温度グラビメトリクロマトグラフィーにより測定して 5重量%未満、より好ましくは 2重量%未満、特に好ましくは 1重量%未満の約 300より低い分子量を有する重合体分子からなる重合体フラクションを含有する。この種の好適重合体は、特に水マレイン酸を不飽和酸反応体として用いた場合に沈降を減少させながら反

- 43 -

応生成物の製造を可能にすることが判明した。上記のように製造された重合体が約 5重量%以上のこの種の低分子重重合体フラクションを含有する場合は、この重合体を先ず最初に慣用手段により処理して低分子重フラクションを所望レベルまで除去した後にエン反応を開始させ、好ましくはその後に重合体を選択された不飽和カルボキシル反応体と接触させる。たとえば重合体を好ましくは不活性ガス（たとえば窒素）ストリッピングしながら高温度にて減圧下に加熱することにより低分子重重合体成分を蒸発させ、次いでこれを蒸気処理器から除去することができる。この種の蒸気処理の正確な温度、圧力及び時間は、たとえば重合体の数平均分子重、除去すべき低分子重フラクションの量、用いる特定モノマーなどの因子に依りて広範囲に変化することができる。一般に、約 60～100℃の温度、及び約 0.1～0.9気圧の圧力、並びに約 0.5～20時間（たとえば 2～8時間）の時間で充分である。

この方法において、選択された重合体及びモノ

- 44 -

不飽和カルボキシル反応体、並びに使用する場合はハロゲン（たとえば塩素ガス）を、所望の重合体取換されたモノマー若しくはソーカルボン置換物質を生成するのに有効な時間及び条件下で接触させる。一般に、重合体及びモノ不飽和カルボキシル反応体を通常約 0.7:1～4:1、好ましくは約 1:1～2:1の不飽和カルボキシル反応体と重合体とのモル比にて高められた温度、一般に約 120～280℃、好ましくは約 160～240℃にて接触させる。添加されるハロゲンとモノ不飽和カルボキシル反応体とのモル比も変換することができる。一般に約 0.5:1～4:1、より典型的には約 0.7:1～2:1（たとえば約 0.9～1.4:1）の範囲である。一般に、反応は攪拌しながら約 1～20時間、好ましくは約 2～8時間にわたって行なわれる。

ハロゲンの使用により、ポリオレフィン（たとえばポリイソブチレン）の約 95～99重量%がモノ不飽和カルボン酸反応体と反応する。ハロゲン若しくは触媒を用いずに熱反応を行なうと、一般に

- 45 -

- 46 -

ポリソプテレンの約50~75重量%しか反応しない。層素化は反応性を増大させるよう作用する。便利には、モノー若しくはジ-カルボン酸生成単位とポリオレフィンとの上記官能基の比(たとえば1.1~1.8など)はポリオレフィンの全量、すなわち生成物を製造するために使用される反応ポリオレフィンと反応ポリオレフィンの合計に基づいている。

反応は、好ましくは $O_2$ 及び水の実質的不存在で行なわれ(競合副反応を防止するため)、この目的で乾燥 $N_2$ ガス若しくはその他の反応条件下で不活性なガスの雰囲気で行なうことができる。これら反応体は別々に或いは一緒に混合物として反応媒体に懸架することができ、反応を連続式、半連続式若しくはバッチ式で行なうことができる。一般に必要ではないが、反応は液体希釈剤若しくは溶剤、たとえば植物潤滑油、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの炭化水素希釈剤の存在下で行なうこともできる。このように生成された混合物はモノー若しくはジ-カルボン

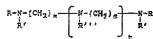
酸物質は液体反応混合物から、たとえばこの反応混合物を所望に応じたたとえば $N_2$ のような不活性ガスでストリップングして反応の不飽和カルボキシル反応体を除去した後に回収することができる。

所望ならば、オレフィン重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とを反応させるための触媒若しくは促進剤[オレフィン重合体とモノ不飽和カルボキシル反応体とをハロゲン(たとえば過素)の存在下若しくは不存在下のいずれで接触させてもよい]を反応媒体中に用いることができる。この種の触媒若しくは促進剤は $Ti$ 、 $Zr$ 、 $V$ 及び $A$ のアルコキシド、並びにニッケル酸(たとえば $Ni$ アセトアセトネート及び $Ni$ アイオダイド)を包含し、これら触媒若しくは促進剤は一般に反応媒体の質量に基づき約1~5,000重量ppmの量で用いられる。

ヒドロカルビル酸モノー及びジ-カルボン酸物質と反応させるための炭族性反応体として有用なアミン化合物は、少なくとも2個の反応性アミ

- 47 -

ノ基を有するもの、すなわち第一及び第二アミノ基を有するものである。これらは、分子中に約2~60個、好ましくは2~40個(たとえば3~20個)の炭素原子と約1~20個、好ましくは3~12個、特に好ましくは3~9個の窒素原子とを有するポリアミンを包含する。これらアミンはヒドロカルビルアミンとすることができ、或いはその他の基、たとえばヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基などを含むヒドロカルビルアミンとすることもできる。1~3個、好ましくは1~3個のヒドロキシ基を有するヒドロキシアミンが特に有用である。好適アミンは一般式:



(1)

[式中、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は独立して水素;  
 $C_1 \sim C_2$  直鎖若しくは分枝鎖アルキル基;  
 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ $C_2 \sim C_8$ アルキレン基;  
 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアミノアルキレン基;及

- 48 -

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_8$ アルキレン基よりなる群から選択され、かつ $R'''$ はさらに式:



(II)

の成分で構成することでも、ここで $R'$ は上記の意味を有し、かつ $s$ 及び $t'$ は2~8、好ましくは2~4の同一若しくは異なる数とすることができ、さらに $t$ 及び $t'$ は同一若しくは異なるものとしてすることができ、0~10、好ましくは2~7、特に好ましくは3~7の数値を有し、ただし $t$ 及び $t'$ の合計は15以下である]

を有するものを包含する脂肪族飽和アミンである。容易な反応を確保するには $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 、 $s$ 、 $s'$ 、 $t$ 及び $t'$ は典型的には少なくとも1個の第一若しくは第二アミン基、好ましくは少なくとも2個の第一若しくは第二アミン基を有する式Iの化合物を与えるのに充分な方法で選択するのが好適である。これは、前記 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 若しくは

- 49 -

-869-

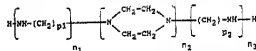
- 50 -

R' 基の少なくとも1種を水素として選択することにより、或いは式Ⅰにおける「R」がHである場合またはⅡ成分が第二アミノ基を有する場合には少なくとも1とすることにより達成することができる。上記式における特に好適なアミンは式Ⅰにより示され、かつ少なくとも2個の第一アミノ基と少なくとも1種、好ましくは少なくとも3個の第二アミノ基とを有する。

造るアミン化合物の例は、限定はしないが次のものを包含する：1, 2-ジアミノエタン；1, 3-ジアミノプロパン；1, 4-ジアミノブタン；1, 6-ジアミノヘキサン；ポリエチレンアミン、たとえばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン；ポリプロピレンアミン、たとえば1, 2-プロピレンジアミン；ジ-（1, 2-プロピレン）トリアミン；ジ-（1, 3-プロピレン）トリアミン；N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン；ジ-（2-アミノエチル）エチレンジアミン；N, N-ジ-（2-ヒドロキシエチル）-1, 3-

プロピレンジアミン；3-オキシプロピルアミン；N-ドデシル-1, 3-プロパンジアミン；トリス-ヒドロキシメチルアミノメタン（THAM）；ジイソプロパノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；モノ-、ジ-及びトリ-タウアミン；アミノモルホリン、たとえばN-（3-アミノプロピル）モルホリン；及びその混合物。

他の有用なアミン化合物は次のものを包含する：たとえば1, 4-（アミノメチル）シクロヘキサンのような脂環式ジアミン、及びたとえばイミダゾリンのような複素環式複素化合物、並びに一般式Ⅲ：



〔式中、 $p_1$  及び  $p_2$  は同一若しくは異なるものであって、それぞれ1~4の整数であり、かつ  $n_1$ 、 $n_2$  及び  $n_3$  は同一若しくは異なるもの〕

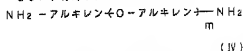
- 51 -

なるものであって、それぞれ1~3の整数である〕

のN-アミノアルキルピラジン。限定はしないが、この種のアミンの例は2-ペンタデシルイミダゾリン；N-（2-アミノエチル）ピラジンなどを含む。

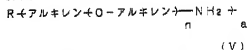
アミン化合物の市販混合物も有利に使用することができる。たとえば、アルキレンアミンを製造するための1つの方法は、アルキレンジハライド（たとえば二酸化エチレン若しくは二酸化プロピレン）をアンモニアと反応させて窒素対がアルキレン基により結合されたアルキレンアミンの複合混合物を生成させ、たとえばトリエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン及び異性体ピラジンのような化合物を生成させることである。平均して1分子当たり約5~7個の窒素原子を有する低コストのポリ〔エチレンアミン〕化合物が、たとえば「ポリアミンH」、「ポリアミン400」、「ダウポリアミンE-109」などの 상품명で市販されている。

さらに、有用なアミンはたとえば式：



〔式中、 $m$  は約3~70、好ましくは10~35の数値を有する〕

及び、式：



〔式中、「 $n$ 」は約1~40の数値を有し、ただし  $n$  の合計は約3~約70、好ましくは約8~約15であり、さらにRは10個までの炭素原子を有する多価飽和炭化水素基であって、R基における炭素基の個数は「 $a$ 」の数値により示され、これは5~8の数値である〕

を有するようなポリオキシアルキレンポリアミンを包含する。式〔Ⅳ〕若しくは〔Ⅴ〕におけるアルキレン基は約2~7個、好ましくは約2~4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝鎖とするこ

- 53 -

- 870 -

- 54 -

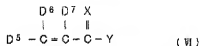
とができる。

上記式(Ⅳ)若しくは(Ⅴ)のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくはポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは約 200〜約 4000、好ましくは約 400〜約 2000 の範囲の平均分子量を有することができる。好適ポリオキシアルキレンポリアミンはポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンジアミンを包含し、さらに約 200〜約 2000 の範囲の平均分子量を有するポリオキシプロピレントリアミンを包含する。ポリオキシアルキレンポリアミンは市販されており、かつたとえばジェファーン・ケミカル・カンパニー社から「ジェファミン D-230、D-400、D-1000、D-2000、T-403」などの商品名で得ることができる。

本発明に有用な他のアミンは米国特許第 3,445,441 号公報に記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

特に有用なアミンの種類は本出願人による 1987 年 11 月 30 日付特許出願の米国特許第 4,603,403 号に開

示されたポリアミド及び関連アミンであり、これらは式：



〔式中、X は硫黄若しくは酸素であり、Y は -OD<sup>8</sup>、-SD<sup>8</sup> 又は -ND<sup>6</sup> (D<sup>6</sup>) であり、さらに D<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup>、D<sup>8</sup> 及び D<sup>9</sup> は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

のポリアミンと α、β-不飽和化合物との反応生成物からなっている。脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式などのいずれのポリアミンも使用しうるが、ただしこれはアクリル二重結合に対し付加して、たとえば式Ⅵのアクリル型化合物におけるカルボニル基 (-C(O)-) により或いは式Ⅶのチオアクリル型化合物におけるチオカルボニル基 (-C(S)-) によりアミド化することができるものとする。

式Ⅵにおける D<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup>、D<sup>8</sup> 及び D<sup>9</sup>

- 55 -

がヒドロカルビルである場合、これらの基はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル若しくは複素環式基とすることができ、これらはアミドアミンの製造につき選択される条件下で反応融合剤の任意の成分に対し實質的に不活性な基で置換することもできる。この種の置換基はヒドロキシ、ハロゲン(たとえば Cl、F、I、Br)、-SH 及びアルキルチオを包含する。D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上がアルキルである場合、この種のアルキル基は直鎖若しくは分枝鎖とすることができ、一般に 1〜20 個、好ましくは 1〜10 個、特に好ましくは 1〜4 個の炭素原子を有する。この種のアルキル基の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクシル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ヘキソデシル、オクタデシルなどである。D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上がアリールである場合、このアリール基は一般に 6〜10 個の炭素原子を有する(たとえばフェニル、ナフチル)。

- 57 -

- 56 -

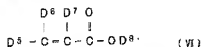
D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上がアルカリールである場合、このアルカリール基は一般に約 7〜20 個の炭素原子、好ましくは 7〜12 個の炭素原子を有する。この種のアルカリール基の例はトリル、m-エチルフェニル、o-エチルトリル及び m-ヘキシルトリルである。D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上がアラルキルである場合、このアリール成分は一般にフェニル又は(C<sub>1</sub>〜C<sub>6</sub>)アラルキル置換フェノールよりなり、かつアルキル成分は一般に 1〜12 個、好ましくは 1〜8 個の炭素原子を有する。この種のアラルキル基の例はベンジル、o-エチルベンジル及び 4-イソアチルベンジルである。D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上がシクロアルキルである場合、このシクロアルキル基は一般に 3〜12 個、好ましくは 3〜8 個の炭素原子を有する。この種のシクロアルキル基の例はシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロオクチル及びシクロドデシルである。D<sup>5</sup>〜D<sup>9</sup> の 1 種若しくはそれ以上が複素環式基である場合、この複素環式基は一般に少なく

- 56 -



とも1個の6~12員環を有する化合物よりなり、1個若しくはそれ以上の置換基原子が置換若しくは置換により置換される。この種の複素環式系の例はフリル、ピラニル、ビリジル、ピベリジル、ジオキサニル、テトラヒドロフリル、ピラジニル及び1,4-オキサジニルである。

ここで用いる $\alpha$ ,  $\beta$ エチレン系不飽和カルボキシル化合物は次式:

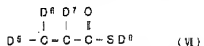


〔式中、 $D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$  及び  $D^8$  は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換の上記ヒドロカルビルである〕

を有する。この種の式VIを有する $\alpha$ ,  $\beta$ エチレン系不飽和カルボキシル化合物の例はアクリル酸、メタクリル酸、並びにアクリル酸及びメタクリル酸、2-ブテン酸、2-ヘキセン酸、2-デセン酸、3-メチル-2-ヘプテン酸、3-メチル-2-ブテン酸、3-フェニル-2-プロペン酸、

3-シクロヘキシル-2-ブテン酸、2-メチル-2-ブテン酸、2-プロピル-2-プロペン酸、2-イソプロピル-2-ヘキセン酸、2, 3-ジメチル-2-ブテン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテン酸、2-プロペン酸のメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル及びイソブチルエステル、2-プロペン酸メチル、2-メチル-2-プロペン酸メチル、2-ブテン酸メチル、2-ヘキセン酸エチル、2-デセン酸イソプロピル、2-ペンテン酸フェニル、2-プロペン酸n-ブチル、2-プロペン酸オクタデシル、2-デセン酸ドデシル、2, 3-ジメチル-2-ブテン酸シクロプロピル、3-フェニル-2-プロペン酸メチルなどである。

ここで用いる $\alpha$ ,  $\beta$ エチレン系不飽和カルボキシル酸エステル化合物は、次式:

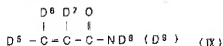


〔式中、 $D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$  及び  $D^8$  は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

くは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。この種の式VIIを有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和カルボキシル酸エステル化合物の例はメチルメルカプト2-ブテノエート、エチルメルカプト2-ヘキセノエート、イソプロピルメルカプト2-デセノエート、フェニルメルカプト2-ペンテノエート、n-ブチルメルカプト2-プロペノエート、オクタデシルメルカプト2-プロペノエート、ドデシルメルカプト2-デセノエート、シクロプロピルメルカプト2, 3-ジメチル-2-ブテノエート、メチルメルカプト3-フェニル-2-プロペノエート、メチルメルカプト2-プロペノエート、メチルメルカプト2-メチル-2-プロペノエートなどである。

ここで用いる $\alpha$ ,  $\beta$ エチレン系不飽和カルボキシアミド化合物は、次式:

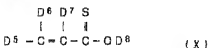


〔式中、 $D^5$ ,  $D^6$ ,  $D^7$ ,  $D^8$  及び  $D^9$  は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式IXを有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和カルボキシアミドの例は2-ブテンアミド、2-ヘキセンアミド、2-デセンアミド、3-メチル-2-ヘプテンアミド、3-メチル-2-ブテンアミド、3-フェニル-2-プロペンアミド、3-シクロヘキシル-2-ブテンアミド、2-メチル-2-ブテンアミド、2-プロピル-2-プロペンアミド、2-イソプロピル-2-ヘキセンアミド、2, 3-ジメチル-2-ブテンアミド、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンアミド、n-メチル-2-ブテンアミド、N, n-ジエチル-2-ヘキセンアミド、N-イソプロピル-2-デセンアミド、N-フェニル-2-ペンテンアミド、N-n-ブチル-2-プロペンアミド、N-オクタデシル-2-プロペンアミド、N-シクロプロピル-2, 3-ジメチル-2-ブテンア

ミド、N-メチル 3-フェニル-2-アロペン  
アミド、2-アロペンアミド、2-メチル-2-  
アロペンアミド、2-エチル-アロペンアミドな  
どである。

ここで用いる $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン系不飽和チオカル  
ボニ置換化合物は、次式：



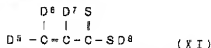
〔式中、 $D^5$ 、 $D^6$ 、 $D^7$  及び  $D^8$  は同一若し  
くは異なるものであって水素又は上記の置換若  
しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式 X を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽  
和チオカルボニ置換化合物の例は

2-アテンチオン酸、2-ヘキセンチオン酸、2-  
デセンチオン酸、3-メチル-2-ヘアテンチ  
オン酸、3-メチル-2-アテンチオン酸、3-  
フェニル-2-アロペンチオン酸、3-シクロヘ  
キシル-2-アテンチオン酸、2-メチル-2-  
アテンチオン酸、2-アロビル-2-アロペンチ

オン酸、2-イソアロビル-2-ヘキセンチオン  
酸、2、3-ジメチル-2-アテンチオン酸、3-  
シクロヘキシル-2-メチル-2-アテンチ  
オン酸、2-アロペンチオン酸、2-アロペンチ  
オン酸メチル、2-メチル-2-アロペンチ  
オン酸メチル、2-アテンチオン酸メチル、2-ヘキ  
センチオン酸エチル、2-デセンチオン酸イソ  
ロビル、2-アテンチオン酸フェニル、2-ア  
ロペンチオン酸トープチル、2-アロペンチ  
オン酸オクタデシル、2-デセンチオン酸ドデシル、  
2、3-ジメチル-2-アテンチオン酸シクロ  
ロビル、3-フェニル-2-アロペンチオン酸メ  
チルなどである。

本発明で用いる $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン系不飽和ジチ  
オン酸及び酸エステル化合物は、次式：



〔式中、 $D^5$ 、 $D^6$ 、 $D^7$  及び  $D^8$  は同一若し  
くは異なるものであって水素又は上記の置換若

- 63 -

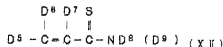
しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式 XI の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和ジ  
チオン酸及び酸エステルの例は、

2-アテンジチオン酸、2-ヘキセンジチオン酸、  
2-デセンジチオン酸、3-メチル-2-ヘアテ  
ンジチオン酸、3-メチル-2-アテンジチ  
オン酸、3-フェニル-2-アロペンジチオン酸、3-  
シクロヘキシル-2-アテンジチオン酸、2-  
メチル-2-アテンジチオン酸、2-アロビル-  
2-アロペンジチオン酸、2-イソアロビル-  
2-ヘキセンジチオン酸、2、3-ジメチル-2-  
アテンジチオン酸、3-シクロヘキシル-2-  
メチル-2-アテンジチオン酸、2-アロペン  
ジチオン酸、2-アロペンジチオン酸メチル、2-  
メチル-2-アロペンジチオン酸メチル、2-ア  
テンジチオン酸メチル、2-ヘキセンジチオン  
酸エチル、2-デセンジチオン酸イソアロビル、  
2-アテンジチオン酸フェニル、2-アロペン  
ジチオン酸トープチル、2-アロペンジチオン  
酸オクタデシル、2-デセンジチオン酸ドデシル、2、

3-ジメチル-2-アテンジチオン酸シクロ  
ロビル、3-フェニル-2-アロペンジチオン  
酸メチルなどである。

ここで用いる $\alpha$ 、 $\beta$ エチレン系不飽和チオカル  
ボキシアミド化合物は、次式：



〔式中、 $D^5$ 、 $D^6$ 、 $D^7$ 、 $D^8$  及び  $D^8$  は同  
一若しくは異なるものであって水素又は上記の  
置換若しくは未置換ヒドロカルビルである〕

を有する。式 XII の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和チ  
オカルボキシアミドの例は

2-アテンチオアミド、2-ヘキセンチオアミド、  
2-デセンチオアミド、3-メチル-2-ヘアテ  
ンチオアミド、3-メチル-2-アテンチオア  
ミド、3-フェニル-2-アロペンチオアミド、  
3-シクロヘキシル-2-アテンチオアミド、  
2-メチル-2-アテンチオアミド、2-アロ  
ビル-2-アロペンチオアミド、2-イソアロ

- 64 -

- 65 -

- 66 -

2-ヘキセンチオアミド、2,3-ジメチル-  
2-アテンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-  
メチル-2-アテンチオアミド、N-メチル-  
2-アテンチオアミド、N、N-ジエチル-2-  
ヘキセンチオアミド、N-イソプロピル-2-  
デセンチオアミド、N-フェニル-2-アテンチオ  
アミド、N-トール-2-アロベンチオア  
ミド、N-オクタデシル-2-アロベンチオア  
ミド、N、N-ジデシル-2-デセンチオアミ  
ド、N-シクロプロピル-2,3-ジメチル-2-  
アテンチオアミド、N-メチル-3-フェニル-  
2-アロベンチオアミド、2-アロベンチオア  
ミド、2-メチル-2-アロベンチオアミド、  
2-エチル-アロベンチオアミドなどである。

本発明によりポリアミンと反応させる好適化合  
物はアクリル酸及び（低級アルキル）置換アクリ  
ル酸の低級アルキルエステルである。この種の好  
適化合物の例は、或：



【式中、D<sup>7</sup> は水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、  
たとえメチルであり、かつ D<sup>8</sup> は水素又は  
C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であってアミド基を生成  
するよう除去しうる基であり、たとえばメチル、  
エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、  
sec-ブチル、tert-ブチル、アリール、ヘキ  
シルなどである】

の化合物である。好適具体例において、これら化  
合物は、たとえばアクリル酸メチル若しくはエチ  
ル、メタクリル酸メチル若しくはエチルなどのア  
クリル酸若しくはメタクリル酸エステルである。

選択されたα、β不飽和化合物がXを置換とす  
る式Ⅵの化合物からなる場合、得られるポリアミ  
ンとの反応生成物は少なくとも1個のアミド結合  
（-C(=O)N<）を有し、かつこの種の物質を  
ここでは「アミドアミン」と称する。同様に、  
選択された式Ⅵのα、β不飽和化合物がXを置換

- 67 -

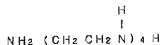
とする化合物からなる場合、得られるポリアミン  
との反応生成物はチオアミド結合  
（-C(=S)N<）を有し、これら物質をここで  
は「チオアミドアミン」と称する。便宜上、以  
下の説明はアミドアミンの製造及び使用に向け  
られるが、この説明はチオアミドアミンにも適  
用しうることが了解される。

生成されるアミドアミンの種類は反応条件と  
共に変化する。たとえば、極性の高いアミドア  
ミンは実質的に当量量の不飽和カルボキシレ  
ートとポリアミンとを反応させた場合に生成する。  
過剰の式Ⅵのエチレン系不飽和反応体の存在は、  
実質的に当量量の反応体を用いる際に得られる  
よりも無極性の高いアミドアミンを生成する傾  
向を有する。経済的若しくはその他の理由から過  
剰のアミンを用いて架橋したアミドアミンを所  
望する場合は、一般に少なくとも約10%、たとえ  
ば10 ~ 300%若しくはそれ以上（たとえば25 ~  
200%）のモル過剰のエチレン系不飽和反応体  
を使用する。より効率的な架橋には、過剰のカルボ

- 68 -

キシル化物質を使用するのが好適である。何故な  
ら、一層完全な反応が得られるからである。たと  
えば、10 ~ 50%のような約10 ~ 100%若しくはそ  
れ以上のモル過剰、好ましくは30 ~ 50%過剰のカル  
ボキシル化物質、或いはそれより過剰も所望も  
応じて使用することができる。

要するに他の諸因子を考慮しなければ、当モ  
ル量の反応体は、より極性の大きいアミドアミ  
ンを生成する傾向を示すのに対し、式Ⅵの反応体  
の過剰量はより無極性の高いアミドアミンを生  
成する傾向を有する。ポリアミンが高級である程  
（すなわち分子におけるアミノ基の個数が多い程）  
、架橋の統計的効率が大となる。何故なら、たと  
えばテトラアルキルペンタミン、たとえば式：



を有するテトラエチルペンタミンはエタレンジ  
アミンよりも不安定な水素を有するからである。

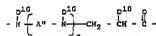
このように生成されたこれらアミドアミンア

- 69 -

- 874 -

- 70 -

ダクトは、アミド基とアミノ基との両方を特徴とする。その最も簡単な具体例において、これらは次の起型式(XIV)：



〔式中、D<sup>10</sup>は同一若しくは異なるものであってよく、水素又はたとえは炭化水素基のような置換基、たとえばアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールなどとなることができ、かつA''はポリアミンの1部であって、たとえばアリール、シクロアルキル、アルキルなどとなることができ、さらにnはたとえは1~10若しくはそれ以上の整数である〕の単位によって示すことができる。

上記の単純化した式は、棒状アミド-アミン重合体を示す。しかしながら、架橋した重合体も或る種の条件を用いて生成することができ、何故なら、重合体は不安定な水素を有して、これはさ

らに二重結合に付加することにより戦いはカルボキシル基でアミド化することにより不飽和成分と反応しうるからである。

しかしながら、好ましくは本発明で用いるアミド-アミンは相当な程度まで架橋されず、より好ましくは実質的に線状である。

好ましくは、ポリアミン反応体は1分子当たり少なくとも1個の第一アミン（より好ましくは2~4個の第一アミン）基を有し、かつ式VIのポリアミンと不飽和反応体とを、式VIIの不飽和反応体1モルにつき約1~10当量より好ましくは約2~8当量、特に好ましくは約3~5当量の第一アミンの量をポリアミン反応体中に存在させて接触させる。

選択されたポリアミンとアクリレート型化合物との反応は任意適する温度で行なわれる。反応体及び生成物の分解点までの温度を用いることができる。実際上、一般に反応は反応体をたとえば80~90℃のような100℃未満にて、たとえば数時間のような適する時間にわたり加熱して行なわれる。

- 71 -

アクリル型エステルを用いる場合、反応の進行はアミドを生成するアルコールの除去により判定することができる。

初期の反応の際にアルコールは、たとえばメタノール若しくはエタノールのような低沸点のアルコールの場合には、100℃未満で極めて容易に除去される。反応が進めば温度を上昇させて重合を完結させ、かつ温度を反応の終り頃に150℃まで上昇させることができる。アルコールの除去は、一般にもしやアルコールが発生しなくなるまで持続される反応の進行及び完結を判定する便利な方法である。アルコールの除去に基づき、一般に収率は化学量論的である。より複雑な反応の場合、少なくとも95%の収率が一般に得られる。

同様に、式IIIのエチレン系不飽和カルボン酸チオエステルは対応のHSD<sup>10</sup>化合物（たとえばD<sup>10</sup>が水素であればH<sub>2</sub>S）を副生物として発生し、かつ式IXのエチレン系不飽和カルボキシアミドの反応は対応のHND<sup>10</sup>（D<sup>10</sup>）化合物（たとえばD<sup>10</sup>及びD<sup>10</sup>がそれぞれ水素であれば

- 72 -

アモノニア）を副生物として発生することが了解される。

アミンは、5~95重量%のジカルボン酸物質を含有する溶液を約100~200℃、好ましくは125~175℃まで一般に1~10時間、たとえば2~6時間にわたり所望量の水が除去されるまで加熱することにより、ジカルボン酸物質（たとえばアルケニル無水コハク酸）と容易に反応する。加熱は、アミド及び適度でなくイミド又はイミドとアミドとの混合物の生成を促進するよう行なわれる。ここに説明したジカルボン酸物質とアミン及びその他の求核性反応体の当量との反応比は、反応体及び形成する結合の種類に応じて相違に改変することができる。一般に、求核性反応体（たとえばアミン）1当量当り0.1~1.0モル、好ましくは約0.2~0.6モル（たとえば0.4~0.6モル）のジカルボン酸成分の含有量（たとえばグラフト化された無水マレイン酸含有量）を用いる。たとえば、約0.8モルのペンタミン（2個の第一アミノ基と5当量の窒素とを1分子当たり有する）

- 73 -

- 74 -

を用いて、アミドとイミドとの混合物に交換するのが好適であり、1モルのオレフィンを1.6モルの無水コハク酸基をオレフィン1モル当りに付加するのに充分な無水マレイン酸と反応させて生成させ、すなわち好ましくはペンタミンはアミンの1重当量当り約0.4モル(すなわち1.6/[0.8×5]モル)の無水コハク酸成分を生成するのに充分な量で使用される。

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)は、英国特許第984,409号公報に敬示されたようにアミド、イミド若しくはエステル型の緩衝剤を形成するよう或いはたとえば茶園特許第4,102,798号、第4,116,876号及び第4,113,639号各公報に記載されたようにオキサゾリン化合物及び置換化オキサゾリン化合物を形成するよう、上記の緩衝剤と反応させることができる。

アダクトは上記の長鎖脂肪水素置換ジカルボン酸物質から、及びたとえば一価及び多価アルコール若しくは芳香族化合物(たとえばフェノール及

びナフトールなど)から新導されたエステルとすることもできる。多価アルコールが最も好適なヒドロキシ化合物である。使用しうる適するポリオール化合物は約100個までの炭素原子と約2~約10個のヒドロキシ基とを有する脂肪族多価アルコールを包含する。これらアルコールは側鎖及び化学組成において全く多様とすることができ、たとえばこれらは置換若しくは未置換、立体障害若しくは未障害、分枝鎖若しくは直鎖などとなることが所望に応じてできる。典型的なアルコールはたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコールのようなアルコール、並びにたとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコールのようなポリグリコール、さらにアルコール基が2~約8個の炭素原子を有する他のアルコール及びポリアルコールである。他の有

- 75 -

用な多価アルコールはグリセリン、グリセリンのモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、9, 10-ジヒドロキシアリジン酸、9, 10-ジヒドロキシアリジン酸のエチルエステル、3-クロール-1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ヘキサジオール、ピタコール、テトラヒドロキシペンタン、エリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マニトール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-(2-ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ニトロブタン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、炭水化物、たとえばグルコース、ラムノース、マンノース、グリセロアルデヒド及びガラクトースなど、アミノアルコール、たとえばジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリ(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N, N'-ジ(ヒドロキシエチル)エチレンジ

- 76 -

アミン、アリールアルコールとスチレンとの共重合体、N, N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、及びそれと低級一価及び多価脂肪族アルコールとのエステルなどを包含する。

置換アルコールの群には、たとえばポリ置換エチレン炭素単位のようなエーテル基を有するアルカンポリオール、並びに少なくとも3個のヒドロキシ基を有し、その少なくとも1個が8~約30個の炭素原子を持ったモノカルボン酸(たとえばオクタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノレン酸、ドデカン酸若しくはトール酸)でエステル化されている多価アルコールである。この種の部分エステル化された多価アルコールの例はソルビトールのモノオレエート、グリセリンのモノオレエート、グリセリンのモノステアレート、ソルビトールのジステアレート及びエリスリトールのジデカノエートである。

エステル含有アダクトの好適範囲は、20個までの炭素原子を有する脂肪族アルコール、特に3~15個の炭素原子を有するものから作成されたもの

- 77 -

- 78 -

である。この種のアルコールはグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グルコン酸、グリセロールデヒド、グルコース、アラビノース、1, 7-ヘプタンジオール、2, 4-ヘプタンジオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ヘキサントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、1, 2, 3-アタントリオール、1, 2, 4-アタントリオール、キニン酸、2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノール、1, 10-デカンジオール、ジギタロースなどを包含する。少なくとも3個のヒドロキシル基と15個までの炭素原子とを有する脂肪族アルコールから作成されたエステルが特に好適である。

本発明で出発物質として使用されるエステルアダクトを作成するのに特に好適な種類の多価アルコールは 3~15個、特に 3~6個の炭素原子と少なくとも3個のヒドロキシル基とを有する多価ア

ルアルコールである。この種のアルコールは上記に特定したアルコールで指示され、かつグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、マニトール、ソルビトール、1, 2, 3-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシペンタンなどを代表とする。

エステルアダクトはコハク酸のジエステル若しくは酸性エステル、すなわち部分エステル化コハク酸；並びに部分エステル化された多価アルコール若しくはフェノール、すなわち多価アルコール若しくはフェノール性ヒドロキシル基を有するエステルとすることができ、上記エステルの混合体も本発明の範囲内に包含される。

エステルアダクトは、たとえば米国特許第 3,381,022号公報に開示されたような数種の公知方法の1つで製造することができる。さらにエステルアダクトを、ここに説明した要素含有アダクトと同様に固量化することもできる。

上記炭素酸化水素置換ジカルボン酸物質と反応させてアダクトを生成しうるヒドロキシアンミン、

- 79 -

2-アミノ-2-メチル-1-アロパノール、  
D-(β-ヒドロキシエチル)-アニン、  
2-アミノ-1-アロパノール、3-アミノ-1-アロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-アロパノジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-アロパノジオール、N-(β-ヒドロキシプロピル)-N'-(β-アミノエチル)ピペラジン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(トリスメチルオルメタンとして知られる)、2-アミノ-1-ブタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、β-(β-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミンなどを包含する。これら若しくは同様なアミンの混合物も使用することができる。ヒドロカルビル置換されたジカルボン酸若しくは無水物と反応させるのに適した求核性反応体に関する上記説明にアミン、アルコール及び混合アミン及びヒドロキシ含有の反応性官能基を有する化合物、すなわちアミノアルコールを包含する。

本発明において要素含有分散剤としても有用な

- 80 -

ものは上記群(A-2)のアダクトであって、要素含有ポリアミンが長鎖脂肪族炭化水素に直接結合したもの(たとえば参考のための開示全体をここに引用する米国特許第 3,275,554号及び第 3,565,804号に示されている)であり、ここでハロゲン化炭化水素におけるハロゲン基は各種のアルキレンポリアミンで置換する。

本発明における要素含有分散剤の他の例類は上記群(A-3)のアダクトであって、マンニツヒ塩基若しくはマンニツヒ塩基生成物を包含し、これらは当業界で知られている。この種のマンニツヒ塩基生成物(A-3)は一般に、約1モルの高分子量ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物(たとえば700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する)を約1~2.5モルのアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド若しくはパラホルムアルデヒド)及び約0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと混合させて製造され、たとえば米国特許第 3,442,808号、第 3,649,229号及び第 3,798,105号(その開示全体をここに参考のため

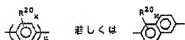
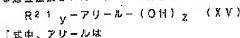
- 81 -

-877-

- 82 -

引用する)に図示されている。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-3)はフェノール基における炭素の高分子置換化水素を包含することができ、或いはこの種の炭化水素を含有する化合物と反応させることもでき、たとえば前記特許第3,442,505号公報に示されたようなポリアルケニル無水コハク酸である。

マンニッヒ縮合生成物(A-3)の製造に使用する適宜置換されたヒドロキシ芳香族化合物は式:



を示し、ここでyは1若しくは2であり、R<sup>20</sup>は長鎖炭化水素であり、R<sup>20</sup>は1~約3個の炭素原子若しくはたとえは員数若しくはは炭素基のようなハロゲン基を有する置換炭化水素基であり、yは1~2の整数であり、xは0

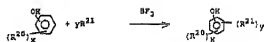
~2の整数であり、かつは1~2の整数である]

を有する化合物を包含する。

この種のアリール基の例はフェニレン、ピフェニレン、ナフチレンなどである。

長鎖炭化水素R<sup>20</sup>置換基は、反応体A-1を生成させる際に有用なオレフィン重合体につき上記したようなオレフィン重合体である。

ヒドロキシ芳香族化合物をオレフィン重合体で置換する方は当業界で知られており、かつ次のように示すことができる(反応式1):



[式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、y及びxは上記の意味を有し、かつBF<sub>3</sub>はアルキル化用触媒である] この種の方法は、たとえば米国特許第3,539,833号及び第3,649,229号公報に記載され、その開示を参考のためここに引用する。

- 83 -

本発明で使用するため考えられる代表的なヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、限定はしないが、2-ポリプロピレンフェノール、3-ポリプロピレンフェノール、4-ポリプロピレンフェノール、2-ポリブチレンフェノール、4-ポリブチレンフェノール、2-ポリイソブチレンフェノール、4-ポリイソブチレンフェノール、4-ポリイソブチレン-2-クロルフェノール、4-ポリイソブチレン-2-メチルフェノールなどを包含する。

通常のヒドロカルビル置換されたポリヒドロキシ芳香族化合物はポリオレフィンカテコール、ポリオレフィンシノール及びポリオレフィンハイドロキノ、たとえば4-ポリイソブチレン-1、2-ジヒドロキシベンゼン、3-ポリプロピレン-1、2-ジヒドロキシベンゼン、5-ポリプロピレン-1、3-ジヒドロキシベンゼン、4-ポリアミレン-1、3-ジヒドロキシベンゼンなどを包含する。

通常のヒドロカルビル置換されたナフトールは1-ポリイソブチレン-5-ヒドロキシナフトレ

ン、1-ポリプロピレン-3-ヒドロキシナフトレンなどを包含する。

本発明で使用するマンニッヒ縮合生成物(A-3)を生成させる際に使用するのに好適な長鎖ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は式:



[式中、R<sup>22</sup>は50~300個の炭素原子を有するヒドロカルビル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>(たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)モノ-α-オレフィンから誘導されたポリオレフィンである]により示すことができる。

マンニッヒ縮合(A-3)及び(A-4)の製造に使用するアルデヒド物質は、式:



[式中、R<sup>23</sup>は水素又は1~4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である]により示される。通常のアルデヒドの例はホルム

- 85 -

- 878 -

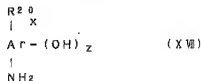
- 86 -

アルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどを包含する。用いうるポリアミン物質は反応体A-1の製造に適用として上記したようなアミン基を包含する。

本発明に有用である置換含有分散剤の他の種類は上記群(A-4)のアダクトであって、当業界で知られているようなマンニッヒ塩基アミノフェノール型縮合生成物を包含する。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-4)は、一般に約1モルの長鎖炭化水素置換モノー及びジカルボン酸若しくはその無水物を約1モルのアミン置換されたヒドロキシ芳香族化合物(たとえばアミノフェノール)と反応させて製造され、前記芳香族化合物はさらにハロゲン若しくはヒドロカルビル置換して長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有のフェノール中間アダクト(一般に700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する)を生成させることもでき、さらにほぼモル割合の長鎖炭化水素置換アミド若しくはイミド含有のフェノール中間アダクトを約1〜2.5モルのホルムアル

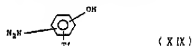
デヒド及び約0.5〜2モルのポリアミン(たとえばポリアルキレンポリアミン)と縮合させる。

マンニッヒ塩基生成物(A-4)の製造に使用される適宜ヒドロカルビル置換されたヒドロキシ芳香族化合物は、式：



〔式中、Ar、R<sup>2</sup>O、X及びZは上記の意味を有する〕  
を有する化合物を包含する。

本発明に使用するマンニッヒ塩基生成物(A-4)を生成させる際に使用するのに好適なN-(ヒドロキシアリール)アミン反応体は、式：



- 87 -

〔式中、T'は水素、1〜3置換基限子を有するアルキル基、又はたとえば置換基若しくは無基の芳香族のようなハロゲン基である〕

のアミノフェノールである。

適するアミノフェノールは2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-クロルフェノール、4-アミノ-3-プロモフェノール及び4-アミノ-3-エチルフェノールを包含する。

適するアミン置換されたポリヒドロキシアリールはアミノカテコール、アミノレゾルシノール及びアミノハイドロキノ、たとえば

4-アミノ1, 2-ジヒドロキシベンゼン、  
3-アミノ1, 2-ジヒドロキシベンゼン、  
5-アミノ1, 3-ジヒドロキシベンゼン、  
4-アミノ1, 3-ジヒドロキシベンゼン、  
2-アミノ1, 4-ジヒドロキシベンゼン、  
3-アミノ1, 4-ジヒドロキシベンゼンなどである。

- 89 -

- 88 -

適するアミノナフトールは1-アミノ-5-ヒドロキシナフトレン、1-アミノ-3-ヒドロキシナフトレンなどを包含する。

アミン置換された芳香族化合物と反応させて反応体A-4の形成におけるアミド若しくはイミド中間体を製造するのに有用な長鎖ヒドロカルビル置換されたモノー若しくはジカルボン酸又はその無水物は、反応体A-1を製造する際に有用な上記のものを包含する。この場合、置換されたアミン置換された芳香族の前記アダクトを、上記マンニッヒ塩基反応につきアルデヒド及びアミンは、反応体A-3物質の生成に有用であるとして上記した任意のものを包含する。

本発明の好適面において、分散剤アダクトA-4は、オレフィン置換体置換されたモノー若しくはジカルボン置換基をN-(ヒドロキシアリールアミン)物質と反応させて第2若しくは第3置換原子に結合したカルボニル基を有する少なくとも1個の基を持ったカルボニルアミノ物質を

-879-

- 90 -



生成させることにより製造される。アミド型において、カルボニル-アミノ物質は1個若しくは2個の-C(O)-NH-基を有することができ、またイミド型においてカルボニル-アミノ物質は-C(O)-N-C(O)-基を有する。したがって、カルボニル-アミノ物質はN-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたジカルボン酸ジアミド、N-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたジカルボン酸イミド、N-(ヒドロキシアリール)-重合体置換されたモノカルボン酸モノアミド、N-(ヒドロキシアリール)-重合体置換されたジカルボン酸モノアミド又はその混合物を包含する。

一般に、オレフィン重合体置換されたモノ若しくはジカルボン酸物質(たとえばオレフィン重合体置換された無水コハク酸)及びN-(ヒドロキシアリール)アミン(たとえばロ-アミノフェノール)の炭化、約1当量のジカルボン酸若しくは無水物成分又はモノカルボン酸成分を1当量のアミン成分当りに与えるのに必要な量であって、

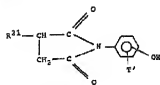
これを不活性溶剤(すなわちたとえばトルエン、キシレン若しくはイソオクタンのような炭化水素溶剤)に溶解させ、かつやや高のれん度乃至使用する溶剤の沸点温度にて中間N-(ヒドロキシアリール)ヒドロカルビルアミド若しくはイミドの生成を完結するのに充分な時間により反応させる。オレフィン重合体置換されたモノカルボン酸物質を使用する場合、一般に生成される中間体はアミド基を含む。同様に、オレフィン重合体置換されたジカルボン酸物質を使用する場合、得られる中間体は一般にイミド基を含むが、アミド基もこのように生成されたカルボニル-アミノ物質の1部に存在することができる。次いで、溶剤を高められた温度、一般に約160℃にて減圧下に除去する。

代客として、中間体は、約1当量のジカルボン酸若しくは無水物成分又はモノカルボン酸成分をアミン成分(N-(ヒドロキシアリール)アミン)の1当量当りに与えるのに充分なオレフィン重合体置換されたモノ-若しくはジカルボン酸物質

- 91 -

とN-(ヒドロキシアリール)アミンとの所定量を合し、かつ得られた混合物を高められた温度にて真空バッチで溶剤の存在下に加熱することにより製造される。

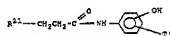
得られたN-(ヒドロキシアリール)重合体置換イミドは、式(X X)：



〔式中、T' は上記の意味を有し、かつR<sup>21</sup> も上記の意味を有する〕

のスクシンイミドにより示すことができる。同様に、オレフィン重合体置換されたモノカルボン酸物質を使用する場合、得られるN-(ヒドロキシアリール)重合体置換されたアミドは、式(X X I)：

- 92 -



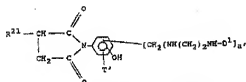
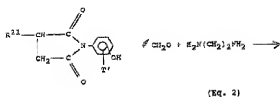
〔式中、T' 及びR<sup>21</sup> は上記の意味を有する〕のプロピオンアミドにより示すことができる。

第2工程において、カルボニル-アミノ中間体をたとえば多官能性アミンのようなアミン化合物(又はアミン化合物の混合物)及びアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド)とマンニッヒ縮合反応にて反応させる。一般に、これら反応体を混合し、かつ高められた温度にて反応が完結するまで反応させる。この反応は溶剤の存在下かつ無機マンニッヒ縮合反応剤に有効な溶剤である所定量の触媒の存在下に行なうことができる。この第2工程は、上記N-(ヒドロキシフェニル)重合体スクシンイミド中間体とパラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間以下式に示したかうマンニッヒ縮合反応により示すことができる：

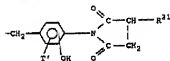
- 93 -

-880-

- 94 -



〔式中、 $a'$  は 1 若しくは 2 の整数であり、 $R^{21}$  及び  $T'$  は上記の意味を有し、かつ  $D^1$  は H 又は基〕

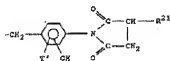


であり、ここで  $R^{21}$  及び  $T'$  は上記の意味を有する〕。

- 95 -

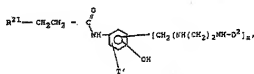
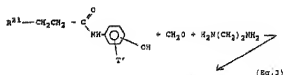
であり、ここで  $R^{21}$  及び  $T'$  は上記の意味を有する〕。

一般に、1モルのカルボニルアミノ物質（たとえば  $N$ -(ヒドロキシアリール)重合体スクシニミド若しくはアミド中間体）と2モルのアルデヒド及び1モルのアミンとの反応は、 $-a|k$ -アミン  $a|k$ -基により触媒された2種の成分を含む生成物の形成を促進し、ここで「 $a|k$ 」成分はアルデヒドから誘導され（たとえば  $CH_2O$  からの  $-CH_2-$ ）、さらに「アミン」成分はアミン反応体（たとえばポリアルキレンポリアミン）から誘導される二価のビス- $N$ 末端アミノ基である。この種の生成物は上記反応式2及び3によって示され、ここで  $a'$  は1であり、 $D^1$  は成分：

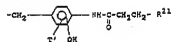


- 97 -

同様に、この第2工程は、上記  $N$ -(ヒドロキシフェニル)重合体アクリルアミド中間体とパラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間の下式にしたがうマンニッ基縮合反応により示すこともできる：

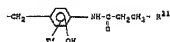


〔式中、 $a'$  は 1 若しくは 2 の整数であり、 $R^{21}$  及び  $T'$  は上記の意味を有し、かつ  $D^2$  は H 又は基〕



- 96 -

であり、かつ  $D^2$  は成分：



であり、ここで  $T'$  及び  $R^{21}$  は上記の意味を有する〕。

同様にして、ほぼ等モル量のカルボニルアミノ物質とアルデヒドとアミン反応体との反応は、反応式2及び3により示される生成物の形成を促進し、ここで「 $a'$ 」は1であり、かつ  $D^1$  及び  $D^2$  はそれぞれ H であり、また1モルのカルボニルアミノ物質を2モルのアルデヒド及び2モルのアミン反応体との反応は反応式2及び3で示される生成物の増大量の生成を可能にし、ここで「 $a'$ 」は2であり、かつ  $D^1$  及び  $D^2$  はそれぞれ H である。

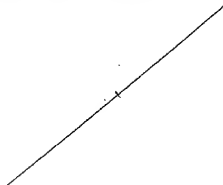
反応体 A-4 を製造する際、各種の反応体を反応させる順序は、たとえば  $N$ -ヒドロキシアリールアミンを最初に混合し、かつアミノ物質及びアルデ

- 96 -



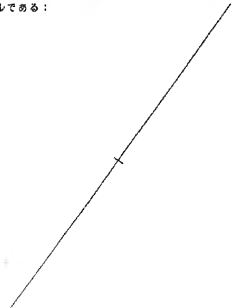
【式中、Z5 は上記(XKV) (i)、(ii) 及び(iii) よりなる群から選択される少なくとも一員からなり、ここでR', R'', 「t」及び「s」は式Iにつき上記した意味を有し、D1、D2、n1、n2 及びn3 は式IIIにつき上記した意味を有し、「アルキレン」及び「m」は式IVにつき上記した意味を有し、かつD5、D7 及びXは式VIIにつき上記した意味を有する】。

構造XKVのアダクトの例を下記表Aに示す。



- 103 -

構造XVIのアダクトの例を下記表Bに示し、ここでA「はトリ-若しくはテトラ-置換フェニルである。



- 105 -

表 A			A	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A'	A
0	2	1	-CH <sub>3</sub> -	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	2	1	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	1	0	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	1	0	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	1	1	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	1	1	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	2	0	-CH(CH <sub>3</sub> )-	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	2	0	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	1	0	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
1	1	1	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
0	2	1	"	-NH(Et)NH(Et)NH-

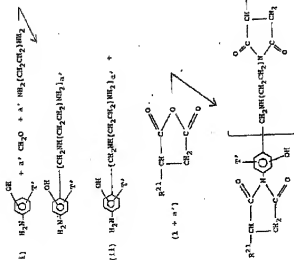
(Ph=7,1,2-Me; Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

- 104 -

表 B			A	
A	R'	R''	A'	A
1	H	"	-CH <sub>3</sub> -	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	CH <sub>3</sub>	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	CH <sub>3</sub>	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-CH(CH <sub>3</sub> )-	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	H	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	CH <sub>3</sub>	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-
2	(Et-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	"	"	-NH(Et)NH(Et)NH-

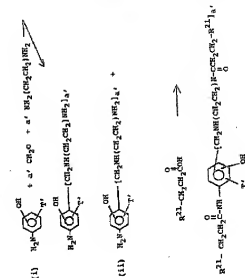
- 106 -

所示の目的で水産用のこの特徴は、次の反応式により示すことができる（ここでR<sup>2</sup>1、T'及びR<sup>2</sup>は上記の意味を有する）：



- 107 -

# ポリイソブレン系樹脂



- 108 -

反応体A-4を製造する1具体例において、  
 先ず最初にポリイソブレン無水コハク酸をアミノフェノールと反応させて中間生成物を生成させることにより製造されたポリイソブレン置換ヒドロキシアリールスクシンイミドからなるカルボニル-アミノ物質をホルムアルデヒド及びポリ(エチレンジアミン)の混合液とマンニッヒ縮合反応にて上記したように反応させて、反応体A-4アダクトを生成させる。他の具体例においては、アミノフェノールを先ず最初にホルムアルデヒド及びポリ(エチレンジアミン)の混合液とマンニッヒ縮合反応にて上記したように反応させて1~3個(ポリアミノ)メチル-置換アミノヒドロキシアリール基を1分子当りに有する中間物質を生成させ、次いでこの中間体をポリイソブレン無水コハク酸と反応させてマンニッヒ縮合A-4アダクトを生成させる。マンニッヒ縮合A-4アダクトの好選品は、重合体をホルムアルデヒド及びポリエチレンジアミン(たとえばテトラエチルペンタミン、ペンタエチルヘキサミン)、ポリオキ

- 109 -

- 884 -

- 110 -

シエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）並びにその割合と断合させて生成されるものである。1 部の特に好適な分散剤組合せは、(a') 断合体置換された順水コハク酸若しくはアロピオン酸と (b') アミノフェノールと (c') ホルムアルデヒドと (d') 少なくとも 1 個の (d'1) ポリオキシアルキレンポリアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）及び (d'2) ポリアルキレンポリアミン（たとえばポリエチレンジアミン及びテトラエチレンペンタミン）との 1: 1 ~ 8: 1: 0.1~10、好ましくは 1: 2~5: 1: 1~4 の a' : b' : c' : d' のモル比における割合を含み、ここで (a') : (d'1) : (d'2) のモル比は 1: 0~5: 0~5、好ましくは 1: 0~4: 1~4 である。

特に好ましくは、アルデヒドがホルムアルデヒド（またはその場でホルムアルデヒドを発生する物質）からなり、かつアミンがジ-第一アミン（たとえばポリアルキレンポリアミン）からなる

- 111 -

られる要素は、分散剤イミド及びジイミドに対しアミン塩（たとえば前記ジイミドのメタ亜硫酸塩）として結合すると推される。

追加は、約 0.05 ~ 5 重量%、たとえば 1~3 重量%（前記アシル窒素化合物の諸品に対し）の窒素化合物（一般に前記アシル窒素化合物にスラリーとして添加される）、好ましくは阻凝剤を添加し、かつ攪拌しながら約 135~190℃（たとえば 140~170℃）にて 1~5 時間にわたり加熱し、次いで前記粘度範囲で窒素ストリップングすることにより容易に行なわれる。或いは、阻凝剤は、阻凝剤をジカルボン酸若しくはアミンとの反応生成物に添加しながら水を除去して行なうこともできる。

本発明の好適な実施例において、本発明で用いる分散剤は上記群 (A-1) の窒素含有アダクトであり、すなわちビドカルビル置換されたモノ-若しくはジ-カルボン酸生成物（酸若しくは無水物）から誘導されかつポリアミンと反応させたものである。この種の特に好適なアダクトは、

組合、これらホルムアルデヒド及びジ-第一アミンはビドキシアルール基の添加 [q] モル当量当り約 2 (q-1) モルのホルムアルデヒド及び約 (q-1) モルのジ-第一アミンの量で用いられる。

この窒素含有分散剤は、さらに米国特許第 3,087,936 号及び第 3,234,025 号（参考のためここに引用する）に一般に表示されるように阻凝化によって処理することもできる。これは、選択されたアシル窒素分散剤を酸化阻凝剤、ハロゲン化阻凝剤、阻凝及び阻凝のエステルよりなる群から選択される阻凝化合物により前記アシル化窒素組成物の各 1 モルにつき約 0.1 原子比の阻凝剤から前記アシル化窒素組成物の窒素の各原子比につき約 20 原子比の阻凝剤までの量で処理することにより容易に達成される。一般に、本発明の組合せの分散剤は、阻凝化アシル窒素化合物の全窒素に対し約 0.05 ~ 2.0 重量%、たとえば 0.05 ~ 0.7 重量%の阻凝剤を含有する。脱水された阻凝剤混合物（主として (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>）として生成物中に存在すると思

- 112 -

順水コハク酸若しくはアロピオン酸で置換されかつポリエチレンアミン（たとえばテトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン）、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）、トリスメチロールアミノエタン及びその組合せと反応させたポリイソブチレンから誘導されるものである。

本発明における成分 A として有用な無灰分散剤の他の好適群は、(a) ポリオレフィン 1 分子当り 1.05 ~ 1.25、好ましくは 1.06 ~ 1.20（たとえば 1.10 ~ 1.20）当量のジカルボン酸生成物の成分（好ましくは酸若しくは無水物成分）により置換された 1,500 ~ 5,000 の数平均分子量を有するポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物のいずれからなる第一求核性反応体との反応生成物からなる第一分散剤；及び (b) 1.2 ~ 2.0、好ましくは 1.3 ~ 1.8、たとえば 1.4 ~ 1.7 個のジカルボン酸生成物の成分（好ましくは酸若しくは無水

- 113 -

- 114 -

術成分)によりポリオレフィン1分子につき数個は約700~1150の数平均分子量を有する第二ポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物のいずれからなる第二求核性反応体との反応生成物からなる第二分剤で構成される分剤剤添加混合物であり、ここでa:bの重量比は約1:1~10:1である。これらの分剤剤混合物は一般に、約10~90重量%の分剤剤(a)と約90~10重量%の分剤剤(b)とを含み、好ましくは約15~70重量%の分剤剤(a)と約85~30重量%の分剤剤(b)とを含み、より好ましくは約40~80重量%の分剤剤(a)と約20~60重量%の分剤剤(b)とを含み、これらは各相性成分(たとえば第9族、第10族若しくは未反応ポリアルキレンを酸く)として計得される。好ましくは、分剤剤(a)と分剤剤(b)との重量比は約2:1、1:2、1:3、1:4、1:5より好ましくは約0.25:1、0.5:1の範囲である。

これら分散剤添加混合物は向上したディーゼル燃費を付与すると共に、2種の箇々に製造された

分散剤成分の官能群程度及び分子量を調節することにより優秀な粘着性を示す。これら分散剤混合物において、高度の官能価は低分子分散剤成分に隣在し、低い程度の官能価は高分子量成分に隣在し、分散剤分子全体にわたってランダム分配されない。分散剤混合物については本出願人による1987年9月9日付け出願の米国特許出願第95,056号に記載されており、その開示全体を参照の用にこの文に引用する。

## 成分 B

有用な酸化防止剤は油溶性のフェノール化合物、油溶性の硫黄化合物、油溶性のアミン化合物、油溶性の有機亜硫酸塩、油溶性の有機硫黄化合物、油溶性の有機酸塩、油溶性の有機ジチオ炭酸塩及びその混合物を包含する。好ましくは、この種の酸化防止剤は金属フリー（すなわち硫黄化合物を発生しない金属を含まない）であり、したがって特に好適には無灰分である（ASTM D 874により測定して）重量% SASH以下の硫黄化合物を有する。

油溶性フェノール化合物の例はアルキル化モノフェノール、アルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ベンジル化合物、アシルアミノフェノール、並びにヒンダードフェノール置換アルカン酸のエステル及びアミドである。

## フェノール酸化防止剤の例

### 1. アルキル化モノフェノール

2, 6-ジ-メ-チル-4-メチルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-ブチルフェノール;  
2-メ-チル-4, 6-ジメチルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-エチルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-ノ-ブチルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-イソブチルフェノール;  
2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール;  
2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール;  
2, 6-ジシクロヘキシルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-メトキシフェノール;  
2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール;  
2, 6-ジ-メ-チル-4-メトキシフェノール;

0-1-2ブチルフェノール。

## 2. アルキル化ヒドロキノン

2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノール; 2, 5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン; 2, 5-ジ-*tert*-アミルハイドロキノン; 2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール。

3. ヒドロキシル化チオシフェニルエーテル

2, 2' -チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール); 2, 2' -チオビス(4-オクチルフェノール); 4, 4' -チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール); 4, 4' -チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール);

#### 4. アルキリデンビスフェノール

2, 2' -メチレンビス(6-*tert*-ブチル-4-  
メチルフェノール); 2, 2' -メチレンビス  
(6-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール);  
2, 2' -メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -  
メチルシクロヘキシル)フェノール];

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール); 2, 2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール);  
 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール); 2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール);  
 2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール); 2, 2'-メチリデンビス[6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]; 2, 2'-メチリデンビス[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]; 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール); 4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール);  
 1, 1'-ビス[5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル]アタン; 2, 6-ジ(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール; 1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3- $\alpha$ -ナードデシルメルカプ

トタン; エチレングリコールビス[3, 3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)アチレート]; ジ(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン; ジ[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート。

#### 5. ベンジル化合物

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン; ジ(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-スルフィド; 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカト酢酸イソオクチルエステル; ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート; 1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート; 1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート; 3, 5-ジ

- 119 -

tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシルエステル; 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルカルシウム塩。

#### 6. アシルアミノフェノール

4-ヒドロキシラウリン酸アニリド; 4-ヒドロキシステアリン酸アニリド; 2, 4-ビス-オクチルメルカプト-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-s-トリアジン; N-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバミン酸オクチルエステル。

7.  $\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)- $\alpha$ プロピオン酸と一価若しくは多価アルコール、たとえばメタノール、オクタデカノール; 1, 6-ヘキサジオール; ネオペンチルグリコール; チオジエチレングリコール; ジエチレングリコール; トリエチレングリコール; ペンタエリスリトール; トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート; 及びジ(ヒドロキシエチ

ル)修飾ジアミドとのエステル。

8.  $\beta$ -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸と一価若しくは多価アルコール、たとえばメタノール、オクタデカノール; 1, 6-ヘキサジオール; ネオペンチルグリコール; チオジエチレングリコール; ジエチレングリコール; トリエチレングリコール; ペンタエリスリトール; トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート; 及びジ(ヒドロキシエチル)修飾ジアミドとのエステル。

9.  $\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、たとえばN, N'-ジ-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン(ヒドロキシフェニル)ヘキサメチレンジアミン; N, N'-ジ-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン(ヒドロキシフェニル)トリメチレンジアミン; N, N'-ジ-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

- 121 -

-687-

- 122 -



ビオニル) ヒドラジン。

本発明の組成物には広範な種類の硫化有機化合物を成分(B)として用いることができ、一般にこれら化合物は式(X'XVI)：



〔式中、Sは硫黄を示し、 $x_4$ は1〜約10の数値を有する整数であり、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は同一若しくは異なる有機基とすることができる〕によって示すことができる。有機基は炭化水素基又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、アルカノエート、チアゾール、イミダゾール、ホスホロチオエート、 $\beta$ -ケトアルキル基などを有する置換炭化水素基とすることができる。実質的な炭化水素基は、たとえばハロゲン、アミノ、ヒドロキシル、メルカプト、アルコキシ、アリールオキシ、チオ、ニトロ、スルホン基、カルボン酸、カルボン酸エステルなどの他の置換基を有することもできる。

本発明の組成物に成分(B)として有用である硫化組成物の特定種類の例は芳香族、アルキル香

しくはアルケニルスルフィド及びポリスルフィド、硫黄オレフィン、硫黄カルボン酸エステル、硫黄エステルオレフィン、硫黄及びその混合物を含む。この種の油溶性硫化組成物の製造は当業界で記載されており、かつ米国特許第 4,612,129号をこの種の製造の開示につき全体的にここに引用し、さらに反応体及び触媒(若しくは促進剤)の種類及び量、温度、並びに他の工程条件、さらに生成物の精製及び回収技術(たとえば脱色、脱臭及びその他の固相及び不溶物の除去工程)も記載されている。

本発明に用いられる硫化有機化合物は芳香族及びアルキルスルフィド、たとえばジベンジルスルフィド、ジキシリルスルフィド、ジセチルスルフィド、ジパラフィニックススルフィド、並びにポリスルフィド、熱分解ワックス石油スルフィドなどすることができる。

本発明の組成物に有用であるフルケニルスルフィドの例は米国特許第 2,446,072号公報に記載されている。この種のスルフィドの例は、6、

- 123 -

ジチオビス(5-メチル-4-ノネン)、2-アチニルモノスルフィド及びジスルフィド、並びに2-メチル-2-アチニルモノスルフィド及びジスルフィドを含む。

本発明の組成物に成分(B)として有用である硫黄オレフィンは、オレフィン(好ましくは3〜6炭の炭素原子を有する)若しくはそれらから誘導される低分子量ポリオレフィンと、たとえば硫黄、一硫化硫黄及び(又は)二硫化硫黄、炭化水素などの炭素含有化合物との反応により製造された硫化オレフィンを包含する。イソアテン、プロピレン及びその二重合体、三重合体及び四重合体、並びにその混合物が特に好ましいオレフィン性化合物である。これら化合物のうち、イソアテンおよびジイソアテンが特に望ましい。何故なら、その入手性が容易であり、かつ特に高い炭素含有率を有するからである。

本発明の組成物に用いられる硫化有機化合物は、硫黄、ラード油、脂肪族アルコールと脂肪族若しくは脂肪族カルボン酸)とから精製されるカルボ

- 124 -

ニルエステル(たとえばオレイン酸ミリスチル及びオレイン酸イレイル)、脂肪油、合成の脂肪油置換物及び合成の不飽和エステル若しくはグリセリドを包含する天然若しくは合成物を製造して製造しうる硫化油とすることができる。

本発明の組成物に有用である硫化脂肪族エステルは硫黄、一硫化硫黄及び(又は)二硫化硫黄を不飽和脂肪族エステルで高められた程度にて処理することにより製造することができる。典型的なエステルは、たとえばパルミトリン酸、オレイン酸、リノリン酸、ベトリン酸、パセニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、リカニン酸などの $C_8 \sim C_{24}$ 不飽和脂肪族の $C_{11} \sim C_{20}$ アルキルエステルを含む。この種の飽和不飽和脂肪族エステルから作成される硫化脂肪族エステルは動物脂肪及び植物油、たとえばトール油、亜麻仁油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、魚肝油、種子油などから得られ、これらも有用である。硫化しうる脂肪族エステルの特定例はトール酸ラウリル、オレイン酸メチル、

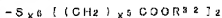
- 125 -

- 126 -

オレイン酸エチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸セチル、リノレイン酸セチル、リシノレイン酸ラウリル、オレオリノレート、オレオステアラート及びアルキルグリセリドを包含する。

本発明の組成物に成分 (b) として使用しうる他の種類の有機酸含有化合物は、オレフィンモノジカルボン酸の脂肪酸エステルを包含する。たとえば 1~30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールを用いて、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、2, 4-ペンタジエン酸などのモノカルボン酸又はフマル酸、マレイン酸、ムロン酸などをエステル化することができる。これらエステルの酸化は元素硫黄、一塩化硫黄及び又は二塩化硫黄を用いて行なわれる。

本発明の組成物に用いうる他の種類の酸化有機化合物はジエステルスルフィドであって、次の一般式 (X'X'') :



[式中、 $X_5$  は約 2~約 5 であり、 $X_5$  は 1~約 6、好ましくは 1~約 3 であり、 $R^{3,2}$  は約

4~約 20 個の炭素原子を有するアルキル基である]

を特徴とする。 $R^{3,2}$  基は、油に対する本発明の組成物の溶解度を維持するのに充分な大きさの重炭素しくは分枝鎖の基とすることができる。典型的なジエステルはチオジアルカン酸、たとえばプロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸及びヘキサン酸のブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアシル、ラウリル及びエイコシルジエステルを包含する。ジエステルスルフィドのうち、特定例は 3, 3'-チオジプロピオン酸ジラウリルである。

他の好選異例において、酸化有機化合物 (成分 (b)) は、少なくとも 1 種のジエノフィルと少なくとも 1 種の脂肪族共役ジエンとのディールス・アドラー・アダクトである特定種類の異性若しくは二環式オレフィンから誘導される。酸化されたディールス・アドラー・アダクトは、各種の酸化剤を下記に充分説明するディールス・アドラー

- 127 -

・アダクトと反応させて製造することができる。好ましくは酸化剤は硫黄である。

ディールス・アドラー・アダクトは当業界で周知された種類の化合物であって、ディールス・アドラー反応のジエン合成により製造される。この種の化合物に関する従来技術の要約は A. S. オニシェンコにより文献 [Russian monograph, 「Dienovii Sintez», Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR (1965)] に見られる。[この文献は、マンデルにより英語訳として A. S. オニシェンコ「ジエン合成」、N. Y. ダニエル・デイベー・アンド・カンパニー社 (1984) として翻訳されている] (ここに引用するこれら文献を本明細書中に参考のため引用する)。

本発明に使用される酸化組成物 (成分 (b)) は、少なくとも 1 種の酸化テルペン化合物又は少なくとも 1 種のテルペンと少なくとも 1 種の他のオレフィン系化合物とからなる混合物を酸化して作成される組成物とすることができる。

本明細書で用いる「テルペン化合物」という用

語は、たとえばターペンチン、松油及びジペンチン類に含有されるような実式式  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  を有する各種の異性体テルペン炭化水素、並びに各種の合成及び天然の酸質含有誘導体を含むことを要する。一般に、これら各種の化合物の混合物を、特にたとえば松油及びターペンチンのような天然物質を使用する場合に用いる。たとえばα-テルピネオール、β-テルピネオール、α-フェネコール、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェネコン、エストラゴール、ジビドロα-テルピネオール、アネソール及びその他のモノテルペン炭化水素のようなテルペン誘導体の混合物からなっている。上記松油における各種成分の特定比及び量は、特定の原料及び精製の程度に依存する。松油誘導生成物の群は、ハーキュリーズ・インコーポレーテッド社から市販されている。一般にハーキュリーズ・インコーポレーテッド社から入手しうるテルペンアルコールとして知られた松油製品が、本発明に使用する

- 128 -

- 129 -

-889-

- 130 -

酸化生成物の製造に特に有用であることが判明した。この種の製造の例は約95~97%の $\alpha$ -テルピネオール、すなわち95.3%の第三級アルコールを典型的に含有する高純度の第三級テルペンアルコールを含有する $\alpha$ -テルピネオール；テルペンハイドロートの脱水により得られる異性体テルピネオールの混合物であって約50~85重量%の $\alpha$ -テルピネオールと15~20%の $\beta$ -テルピネオールと18~20%の他の第三級テルペンアルコールとを含有する異性体テルピネオールの混合物としてのテルピネオール 318アライムを包含する。さらに、有用な松生油の他の混合物及び種類がヤルモール 302、ヘルコ・バイン・オイル、ヤルモール 302W、ヤルモールド及びヤルモール60のような名称でハーキュリス社から入手することができる。

本発明の組成物に用いるテルペン化合物は酸化テルペン化合物、テルペン化合物の酸化混合物、又は少なくとも1種のテルペン化合物と少なくとも1種の酸化テルペン化合物との混合物とすること

とができる。酸化テルペン化合物は、テルペン化合物を硫酸、ハロゲン化硫酸又は硫酸若しくは二酸化硫黄と酸化水素との混合物で酸化して製造することができ、これにつき以下詳細に説明する。さらに、各様のテルペン化合物の酸化につき従来技術に記載されている。たとえば、松油の酸化は米国特許第 2,012,446号公報に記載されている。

テルペン化合物と混合しうる他のオレフィン系化合物は、たとえば前記したような数種の任意のオレフィン系化合物とすることができる。

テルペンと組合せて使用される他のオレフィン系化合物は、不飽和脂肪族、不飽和脂肪族エステル、その混合物、又はこれと上記オレフィンとの混合物とすることもできる。ここに用いる「脂肪族」という用語は、天然の植物若しくは動物脂肪の加水分解によって得ることができる酸を意味する。一般に、これらの脂肪族は16~20個の炭素原子を有し、かつ飽和脂肪族と不飽和脂肪族との混合物である。一般に、天然の植物若しくは動物脂肪に含有される不飽和脂肪族は1種若しくはそれ以上の二重結

- 131 -

合を有することができ、この種の酸はパルミトレン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びエルシン酸を包含する。

不飽和脂肪族は、たとえば天然の動植物及び植物油、たとえばラード油、トール油、落花生油、大豆油、綿実油、ヒマワリ種油若しくは小麦胚芽油から得られるような酸の混合物で構成することができる。トール油はロジン酸（主としてアビエチン酸）と不飽和脂肪族（主としてオレイン酸及びリノレン酸）との混合物である。トール油は木材パルプを製造するための硫酸法における副産物である。

特に好適な不飽和脂肪族エステルは脂肪油、すなわち天然の上記脂肪族とグリセリンとのエステル及び同様な構造の合成エステルである。天然産の不飽和を有する脂肪族の例は、たとえばニート・ファット・オイル、ラード油、デボット脂肪油、ビーフラウなどの動物脂肪を包含する。天然植物油の例は綿実油、コーン油、ケシの実油、サフラフ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ種油、種油及び小

- 133 -

- 132 -

麦胚芽油を包含する。

同様に有用である脂肪族エステルは、上記種類の脂肪族オレフィン系脂肪族、たとえばオレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びパレン酸からアルコール及びポリアルコールとの反応により製造することができる。上記酸と反応させる脂肪族アルコールの例は一価アルコール、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど、並びに多価アルコール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどを包含する。

本発明の組成物を製造する際にテルペン化合物と共に用いられる他のオレフィン化合物は、前記オレフィン化合物の酸化誘導体を包含する。たとえば、オレフィン系化合物の1種若しくはそれ以上の上記オレフィン系化合物、その酸化誘導体、又は前記オレフィン系化合物と酸化誘導体との混合物とすることができる。酸化誘導体は、たとえば硫酸、ハロゲン化硫酸又は硫酸若しくは二酸化硫

- 134 -



なものは、酸化阻止剤としての少なくとも1種の硫化アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物である。硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物及びその製造方法は当業界で知られており、かつたとえば米国特許（これらを参考のためここに引用する）第 2,139,766号、第 2,198,828号、第 2,230,542号、第 2,836,563号、第 3,285,554号、第 3,536,166号、第 3,944,956号、第 3,951,830号及び第 4,115,267号各公報に開示されている。

一般に、硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物をたとえば元素硫黄、ハロゲン化硫黄（たとえば二硫化炭素若しくは二硫化硫黄）、硫化水素と二酸化硫黄との混合物などの硫化剤と反応させて生成することができる。好適硫化剤は硫黄及びハロゲン硫黄、特に二硫化炭素であり、二硫化炭素（SC<sub>2</sub>）が特に好適である。

成分（B）を製造するに硫化されるアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、一般に少なくとも

1個のヒドロキシ基（たとえば1〜3個のヒドロキシ基）と少なくとも1個のアルキル基（たとえば1〜3個アルキル基）とを同一の芳香族環に結合して有する化合物である。通常、アルキル基は約 3〜100個、好ましくは約 6〜20個の炭素原子を有する。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物はアルキルレゾルシノール、ハイドロキノン及びカテコールにより開示されるように2個以上のヒドロキシ基を有することができ、或いは2個以上のアルキル基を有することもできるが、一般にこれはそれぞれ1個のみを含有する。アルキル基とヒドロキシ基とが互いにオルト、メタ及びパラである化合物、並びにこの種の化合物の混合物も本発明の範囲内である。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の例はn-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、n-ドデシルフェノール、（プロペン四置体）置換フェノール、オクタデシルフ

- 139 -

エノール、エイコシルフェノール、ポリブタン（分子量約1000）置換フェノール、n-ドデシルレゾルシノール及び2,4-イソプロピルフェノール、並びにこれらに対応するアルキル置換カテコールである。さらに、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物とホルムアルデヒド又はたとえばトリオキサン若しくはパラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド生成試薬との反応により製造しうる種類のメチレン-架橋されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物も含まれる。

硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、典型的にはアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物を硫化剤と約 100〜250℃の範囲の温度で反応させて製造される。この反応は、たとえばトルエン、キシレン、石油ナフサ、鉱油、セロソルパなどの實質的に不活性な溶剤にて行なうことができる。硫化剤がハロゲン化硫黄であり、特に希釈剤を用いない場合は、たとえば反応混合物を減圧ストリッピングし或いはこれに窒素のような不活性ガスを吹込むことにより、ハロゲン化水素

- 140 -

のような酸性物質を除去するのがしばしば好適である。硫化剤が硫黄であれば、硫化された生成物に、たとえば腐蝕若しくは窒素のような不活性ガスを吹込んで硫化試薬などを除去することがしばしば有利である。

成分（B）として本発明に有用なものは、次の米国特許（これらの開示をここに参考のため全体として引用する）にも開示されている：米特許第 3,451,168号、第 3,458,496号、第 3,470,999号、第 3,511,780号、第 3,567,848号、第 3,779,854号、第 3,850,822号、第 3,878,733号、第 3,929,654号、第 4,115,287号、第 4,138,041号、第 4,153,562号、第 4,367,152号及び第 4,737,301号。

#### 成分 C

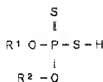
本発明の組成物における成分（C）は、少なくとも1種のジヒドロカルビルジチオホスフェートを含む摩耗防止剤であり、ここでジヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。特に有用なものは少なくとも1種のジヒドロカル

- 141 -

- 142 -

ビルジチオ銅塩の金属塩であって、ヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。

ジヒドロカルビルジチオホスフェートを脱離しうる酸は、式(XXVII)：



〔式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一若しくは異なり、かつ上記任意の基のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル若しくは置換された実質的に炭化水素基であり、さらに環における  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  基はそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する〕

の酸によって示すことができる。

「実質的に炭化水素」という用語は、たとえエーテル、エステル、ニトロ基しくはハロゲンのような置換基（たとえば1〜4個の置換基を有す

る）の基を意味し、しかもこの基の炭化水素特性に実質的に影響を与えないものを意味する。

適する  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  基の特定例はイソプロピル、イソブチル、n-ブチル、sec-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、ジイソブチル、イソオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アチルフェニル、o-, p-ベンチルフェニル、オクチルフェニル、ポリイソブタン（分子量 350）-置換フェニル、テトラプロピレン-置換フェニル、β-オクチルアチルナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、クロルフェニル、o-ツクロルフェニル、p-メチルフェニル、ナフチニル、2-メチルシクロヘキシル、ベンジル、クロルベンジル、クロルペンチル、シクロルフェニル、ニトロフェニル、ジシクロデシル、及びキセニル基を包含する。約 3〜30個の炭素原子を有するアルキル基及び約 6〜30個の炭素原子を有するアリール基が好適である。特に好適な  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  基は 4〜18個の炭素原子を有するアルキルで

- 143 -

める。

ホスホロジチオン酸は、五硫化銅とアルコール若しくはフェノールとの反応により容易に得られる。この反応は、約 20〜200℃の温度における4モルのアルコール若しくはフェノールと1モルの五硫化銅との混合を含む。反応が生ずる際に、炭化水素が放出される。アルコール、フェノール若しくはその両者の混合物、たとえば  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$  アルカノール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$  芳香族アルコールなどの混合物も使用することができる。

本発明に有用である金属塩は第I族の金属、第II族の金属、アルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、コバルト及びニッケルを含有するような塩を包含する。塩が好適金属である。酸と反応させる金属化合物の例は炭化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リチウムベンチレート、炭化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメチレート、ナトリウムプロピレート、ナトリウムフェノキシド、炭化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、カリウム

メチレート、炭化塩、炭酸塩、炭化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシウムエチレート、マグネシウムプロピレート、マグネシウムフェノキシド、炭化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、カルシウムメチレート、カルシウムプロピレート、カルシウムベンチレート、炭化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、亜鉛プロピレート、炭化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カドミウム、水酸化カドミウム、炭酸カドミウム、カドミウムエチレート、炭化バリウム、水酸化バリウム、バリウム水和物、炭酸バリウム、バリウムエチレート、バリウムベンチレート、炭化アルミニウム、アルミニウムプロピレート、炭化鉛、水酸化鉛、炭酸鉛、炭化錫、炭酸アチレート、炭化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、コバルトベンチレート、炭化ニッケル、水酸化ニッケル及び炭酸ニッケルを包含する。

幾つかの例において、炭素の成分（特にカルボン酸若しくは金属カルボン酸塩、たとえば少量の

- 145 -

- 893 -

- 146 -

金属銜酸塩又は金属酸塩と組合せて使用される（併用）を混入すれば、反応を容易化させると共に改良された生成物をもたらす。たとえば、約5%までの許量基酸を所要量の酸化亜鉛と組合せて使用すれば、ホスホロジチン酸亜鉛の生成を容易化させる。

金属ホスホロジチン酸塩の製造は当業界で周知されており、多数の特許が得られ、たとえば米国特許第 3,293,181号、第 3,397,145号、第 3,395,109号及び第 3,442,804号に記載されており、本発明に有用な有機ホスホロジチン酸の金属塩の製造が記載されている限り、その開示を参考のためここに引用する。

さらに、成分(C)として有用なものはチオ炭酸化合物のアミン誘導体であり、たとえば米国特許第 3,637,493号公報に記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

#### 潤滑油組成物

潤滑油組成物、たとえば自動車トランスミッション油、ディーゼルエンジン（すなわち内燃機関工

エンジン）などに適した重質油は、本発明の添加剤を用いて製造することができる。ガソリンエンジンとディーゼルエンジンとの両者につき同じ潤滑油組成物を使用しうる万能型のクラックケース油も作成することができる。これらの潤滑油組成物は一般に数種の異なる添加剤を含有し、これら添加剤は組成物に必要とされる特性を与える。これら種類の添加剤には粘度指数向上剤、酸化防止剤、腐蝕防止剤、洗剤、流動点降下剤、他の摩擦防止剤などが包含され、ただし充分処方された油は本発明の低い全SASH要件を満たすものである。

重質ディーゼル潤滑油組成物の製造に際し、10~80重量%、たとえば20~80重量%の活性成分潤滑油の形で添加剤を炭化水素油、たとえば鉱油潤滑油又は他の適する溶剤に導入するが一般的慣例である。一般に、これら潤滑油は最終潤滑剤、たとえばクラックケースモータ油を作成する際に、添加剤パッケージの1重質油部 3~100重量部、たとえば3~40重量部の潤滑油で希釈することができ、勿論、潤滑油の目的は各種材料の取扱を固

- 147 -

固でなくかつ潤滑でなくすると共に、最終配合物における潤滑若しくは分散を容易化させることである。たとえば成分(A)の無灰分分散剤は一般に、たとえば潤滑油フラクションにおける40~50重量%潤滑油として用いられる。

本発明の成分A、B及びCは一般に、天然及び合成潤滑油及びその混合物を包含する潤滑密度の油からなる潤滑油ベースストックと混合して使用される。

成分A、B及びCは、任意便利な方族で潤滑油中に導入することができる。たとえば、これら混合物は、これを油中に所望レベルのそれぞれ洗剤阻止剤及び摩擦防止剤の濃度で分散させ或いは溶解させることにより、油に直接添加することができる。追加潤滑油中へのこのような配合は、室温又は高められた温度で行うことができる。或いは、成分A、B及びCを適する油溶性溶剤及びベース油と配合して混合物を形成させ、次いでこの混合物を潤滑油ベースストックと配合して最終組成物、すなわち充分処方された潤滑油組成物を

- 148 -

得ることができる。典型例には、この種の潤滑油は活性成分(A、B、C)に基づき約10~約40重量%、好ましくは約20~約35重量%の成分A無灰分分散添加剤と、典型内には約30~40重量%、好ましくは約15~25重量%の成分B酸化防止添加剤と、典型内には約5~15重量%、好ましくは約7~12重量%の成分C摩擦防止添加剤と、典型内には約30~80重量%、好ましくは約40~60重量%のベース油とを潤滑油重質に對して含有する。

本発明の充分処方された潤滑油組成物は、さらに(1) 0.01~約0.6重量% SASH、好ましくは約0.1~約0.5重量% SASH、より好ましくは約0.2~約0.45重量% SASHの全硫磺分(SASH)濃度、並びに(2) 約0.01:1~約0.2:1、好ましくは約0.02:1~0.15:1、より好ましくは約0.03:1~0.1:1の重量% SASH対重量%成分Aの比を特徴とする。本明細書にて「全硫磺灰分」という用語は、ASTM D 874により規定の油につき測定される灰分の全重量%（油の全硫磺成分に基づく）

- 149 -

- 150 -

を意味する。

さらに、この種の充分処方された油には、成分 A (重量% A)、B (重量% B) 及び C (重量% C) の重量%濃度を選択して重量% A > 重量% B + 重量% C となるようにし、好ましくは重量% A > 重量% B > 重量% C とする。

好ましくは、成分 C が上記ジヒドロカルビルジチオ酸類の少なくとも 1 種の金属塩からなり、かつ油が追加成分として金属含有洗剤防止剤 (たとえば過塩基性若しくは中性アルカリ及び/又は) アルカリ土類金属スルホン酸類、石炭酸類、サリチル酸類など、これらについては下記に説明する) をも含有する本発明の充分処方された油において、ジヒドロカルビルジチオ酸類の金属塩に基因する油の全硫黄炭素分値の重量比 (SASH<sub>C</sub>) と金属含有洗剤防止剤成分に基因する油の全硫黄炭素分値の重量比 (SASH<sub>D</sub>) との比率は、SASH<sub>C</sub>:SASH<sub>D</sub> 比が約 0.5:1~1:1、好ましくは約 0.5:1~0.9:1、特に好ましくは約 0.5:1~0.5:1 となるようにする。

- 151 -

ールのジフェニルエーテル、1000~1500 の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル、並びにそのモノ-及びポリ-カルボン酸エステル、たとえば亜酸エステル、複合 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub> 脂肪酸エステル及びテトラエチレングリコールの C<sub>13</sub> オキソ酸ジエステルを例とする。

他の適する種類の合成潤滑剤はジカルボン酸 (たとえばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレン酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸) と各種のアルコール (たとえばアチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール) とのエステルからなっている。これらエステルの特定例はアジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ (2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジ

典型例には、成分 A、B 及び C のための潤滑油ベースストックは、追加添加剤を混入することにより適切な性能を有して潤滑油組成物 (すなわち配合物) を形成するのに適する。

天然油は動物油及び植物油 (たとえばマシ油、ラード油)、凝状石炭及びヒドロフィニング、濃縮処理若しくは濃縮処理されたパラフィン系、ナフテン系及び混合パラフィン-ナフテン系の石油潤滑油を包含する。石炭若しくはシェール油から得られ潤滑油度の最も有用なベース油である。

酸化アルキレン重合体及び共重合体、並びに不飽和ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化などにより改変されているその誘導体は、他の種類の公知の合成潤滑油を形成する。これらは、酸化エチレン若しくは酸化プロピレンの重合体により作成されるポリオキシアルキレン重合体、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキル及びアリールエーテル (たとえば 1000 の平均分子量を有するメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル、500~1000 の分子量を有するポリエチレングリコ

- 152 -

イソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエチコシル、リノレン酸二量体の 2-エチルヘキシルジエステル、並びに 1 モルのセバシン酸を 2 モルのテトラエチレングリコール及び 2 モルの 2-エチルヘキサン酸と反応させて生成される複合エステルを包含する。

さらに、合成油として有用なエステルは C<sub>8</sub>~C<sub>12</sub> モノカルボン酸とポリオール及びポリオールエーテル、たとえばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトールのようなポリオールエーテルとから作成されたものも包含する。

たとえばポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-若しくはポリアリールオキシ-シリコン油及びシリケート油のような塗料に基づく油が他の有用な種類の合成潤滑剤を形成する。これらはテトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ- (2-エチルヘキシル

- 153 -

- 154 -



ル) シリケート、テトラ(4-メチル-2-エチルヘキシル) シリケート、テトラ(2-メチルフェニル) シリケート、ヘキサ(4-メチル-2-ペンテン) シロキサン、ポリ(メチル) シロキサン、及びポリ(メチルフェニル) シロキサンを包含する。他の含炭素油は、含有物の炭素エステル(たとえば硝酸トリクレシール、硝酸トリオクチル、デシルホスホン酸のジエチルエステル) 及び高分子テトラヒドロフランを包含する。

未精製、精製及び再精製の油も本発明の潤滑剤に使用することができる。未精製油は、天然若しくは合成原料からさらに精製処理することなく直接得られるものである。たとえば、レトルト操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石炭、又はエステル工段から直接得られかつさらに処理することなく使用されるエステル油が未精製油である。精製油は未精製油と同様であるが、ただしこれらは1回若しくはそれ以上の精製工程でさらに処理されて1つ若しくはそれ以上の

性質を改善したものである。この種の多くの精製技術、たとえば蒸留、層析抽出、重質若しくは端基抽出、濃縮、及びパーコレーションは当業者に公知である。再精製油は、既に使用された精製油に適用される精製油を得るために使用されると同様な方法により得られる。この種の再精製油は再精製若しくは再処理油としても知られ、しばしば消費炭化水素及び油分生成物を除去するための技術によりさらに処理される。

本発明の新規な組成物は、V. I 向上剤と共に使用してマルチグレードのディーゼルエンジン潤滑油を生成させることができる。粘度改質剤は高粘度及び低温流動性を潤滑油に付与すると共に、高温で比較的粘性を維持させることができ、さらに低温で貯蔵しうる粘度若しくは流動性を示す。粘度改質剤は一般に高分子量の炭化水素系化合物であってポリエステルを包含する。さらに、粘度改質剤は、たとえば分極性を付加するような他の性質若しくは機能を含まれるよう誘導することもできる。これらの炭化水素の粘度改質性

- 155 -

化合物は一般に $10^3 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^5$ 、たとえば $20,000 \sim 250,000$ の数平均分子量を有し、これはゲル透過クロマトグラフィー若しくは浸透圧法によって測定される。

通常の炭化水素系化合物の例は2種若しくはそれ以上の $C_{12} \sim C_{30}$  (たとえば $C_{12} \sim C_{18}$ ) オレフィンの単量体よりなる単量体化合物及び共重合体を包含し、前記オレフィン類は $\alpha$ -オレフィン及び内部オレフィンの両者を包含して直鎖、分枝鎖、環状、芳香族、アルキル-芳香族、脂環式などとすることができる。しばしば、これらはエチレンと $C_3 \sim C_8$  オレフィンとの共重合体であり、特に好適なものはエチレンとプロピレンとの共重合体である。たとえばポリイソブチレン、 $C_6$  及び高級 $\alpha$ -オレフィンの単量体化合物及び共重合体、アタクチックポリプロピレン、水素化重合体及び共重合体、並びにエチレンとたとえばイソブチレン及び(又は)アタジエンとの三元重合体及びその水素化炭化水素のような他の重合体も使用することができる。重合体は、たとえば溶解、揮発、酸化

若しくは熱分分解により分子量を減小させることができ、また酸化して酸を含有することもできる。

好適な炭化水素系化合物は $15 \sim 90$ 重量%のエチレン、好ましくは $30 \sim 80$ 重量%のエチレンと $10 \sim 65$ 重量%、好ましくは $20 \sim 70$ 重量%の1種若しくはそれ以上の $C_3 \sim C_8$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{16}$ 、より好ましくは $C_3 \sim C_8$   $\alpha$ -オレフィンとを含有するエチレン共重合体である。必須ではないが、この種の共重合体は好ましくはX線及び示差走査熱分析法により測定して $25$ 重量%未満の結晶化度を有する。エチレンとプロピレンとの共重合体が最も好適である。共重合体を形成すべく或いはエチレン及びプロピレンと組合せて使用することにより三元重合体、四元重合体などを形成すべくプロピレンの代りに使用するのに適した他の $\alpha$ -オレフィンは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどを包含する。さらに、たとえば4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチルペンテン-1、4、4-ジメチル-1-ヘ

- 157 -

- 158 -

ンテン、及び 8-メチルヘプテン-1 など、並びにその混合物のような分枝鎖  $\alpha$ -オレフィン類も包含される。

エチレンと炭素  $C_{20} \sim C_{28}$   $\alpha$ -オレフィンと非共役ジオレフィン若しくはこれらジオレフィンの混合物との三元混合物、四元混合物なども使用することができる。一般に、非共役ジオレフィンの量は存在させるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの全量に対し約 0.5~20モル%、好ましくは約 1~約 7モル%の範囲である。

好適な粘度改質性重合体の種類は米国特許第 4,540,753号及び第 4,804,794号公報に開示されたものであり、その開示全体をここに参考のため引用する。

さらに、窒素-若しくはエステル-含有の高分子粘度増進剤も包含され、これらはたとえば鎖グラフト化されたエチレン-プロピレンとたとえば無水マレイン酸のような活性単量体との共重合体のような共重合体重合体であって、さらにアルコール若しくはアミン、たとえばアルホレ

ンポリアミン若しくはヒドロキシアミンと反応させることができ(たとえば米国特許第 4,089,794号、第 4,169,739号、第 4,137,185号参照)、或いはたとえばたとえば米国特許第 4,068,058号、第 4,068,058号、第 4,146,488号及び第

4,149,984号各公報に示されたような置換化合物と反応した若しくはグラフト化したエチレンとプロピレンとの共重合体も含まれる。

ポリエステル V. 1 向上剤は一般にエチレン系不飽和  $C \sim C_{10}$  モノ-及びジ-カルボン酸、たとえばメタクリル酸及びアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのエステルの重合体である。

使用しうる不飽和エステルの例は、少なくとも 1 個の炭素原子、好ましくは 12~20 個の炭素原子を有する脂肪族飽和モノアルコールのエステルを包含し、たとえばアクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソオクタニル、アクリル酸ドデカニル、メタクリル酸デシル、フマル酸ジメチル、メタクリル酸ラウ

- 159 -

- 160 -

リル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリルなど、並びにその混合物を包含する。

他のエステルは  $C_{20} \sim C_{28}$  脂肪族若しくはモノカルボン酸、好ましくは飽和されたビニルアルコールエステル、たとえば酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニルなど、並びにその混合物を包含する。ビニルアルコールエステルと不飽和酸エステルとの共重合体、たとえば酢酸ビニルとフマル酸ジメチルとの共重合体も使用することができる。

これらエステルは、さらに飽和の不飽和単量体、たとえばオレフィン類、たとえば不飽和エステル 1モル当たり又は不飽和酸若しくは酸無水物 1モル当たり 0.2~5モルの  $C_{20} \sim C_{28}$  脂肪族若しくは芳香族オレフィンと共重合体させ、次いでエステル化することもある。たとえば、ステレンとアルコール及びアミンでエステル化した無水マレイン酸との共重合体も知られている(たとえば米国特許第 3,702,300号参照)。

この種のエステル重合体は、重合しうる不飽和置換含有単量体とグラフト化させ、或いはエステル共重合させて V. 1 向上剤に分散性を行わせることもできる。過する不飽和置換含有単量体の例は 4~20 個の炭素原子を有するもの、たとえばロ- (8-ジエチルアミノエチル) ステレンのようなアミノ置換オレフィン; 重合しうるエチレン系不飽和置換基を有する活性置換含有置換化合物、たとえばビニルピリジン、並びにビニルアルコールピリジン、たとえば 2-ビニル-5-エチルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-2-ビニルピリジン、4-エチル-2-ビニルピリジン及び 2-ブチル-1, 5-ビニルピリジンなどを包含する。

たとえば N-ビニルピリドン若しくは N-ビニルピペリドンのような N-ビニルラクタムも通している。

ビニルピリドンが好適であり、かつ N-ビニ

- 161 -

- 162 -

ルピロリドン、N-(1-メチルビニル)ピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-3, 3-ジメチルピロリドン、N-ビニル-5-エチルピロリドンなどを例とする。

この種の置換-及びエステル-含有の高分子粘度指数向上分散剤は一般に、充分配合された油中に約 0.05 ~ 10 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 5 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 3 重量%の濃度で用いられ、油相成分物に所望の分散性を付与すべく用いられる上記成分(A)無灰分散剤の量を減少させることができる(たとえば約 0.5 重量%まで)。

一般に、金属洗剤用基準は 1 種若しくはそれ以上の有機スルホン酸(一般に石油スルホン酸又は合成的に製造されたアルカリールスルホン酸)、石油ナフテン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルフェノール、アルキレンビスフェノール、溶解性界面活性などの増基性(すなわち増基性)アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩

(又はその混合物、たとえばC<sub>8</sub>及びM<sub>8</sub>塩の混合物)であり、たとえば米国特許第 2,501,731号、第 2,616,904号、第 2,616,905号、第 2,616,906号、第 2,616,911号、第 2,616,924号、第 2,616,925号、第 2,617,049号、第 2,777,874号、第 3,027,325号、第 3,258,189号、第 3,282,835号、第 3,384,585号、第 3,373,108号、第 3,365,399号、第 3,342,733号、第 3,320,192号、第 3,312,818号、第 3,318,809号及び第 3,562,159号に記載されている。開示の図で、上記特許の開示を本明細書中に、本発明に有用な異体が記載されている限りここに参考のため引用する。石油スルホン酸塩のうち、最も有用な生成物は適する石油フラクションをスルホン化し、次いで硫酸ラジカルを除去すると共に精製することにより作成されたものである。合成アルカリールスルホン酸は一般にアルキル化されたベンゼンから製造され、たとえばベンゼンとたとえばテトラプロピレン、C<sub>10</sub> ~ C<sub>24</sub> 炭化水素混合物などの混合物とのフリーデル-クラフト反応生成物である。

- 163 -

適する酸は、酸化的ジフェニレンチアンスレン、フェノールチオキソン、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、酸化ジフェニル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの化合物のアルキル化誘導体をスルホン化して得ることができる。

洗剤としては、高塩基性のアルカリ金属及びアルカリ土類金属スルホン酸若しくは使用される。これらは一般に、溶解性スルホン酸若しくはアルカリールスルホン酸と存在するスルホン酸の完全中和に要するよりも過剰のアルカリ及び(又は)アルカリ土類金属塩化合物とからなる混合物を添加し、次いで過剰の金属を二硫化炭素と反応させて所望の塩基性を付与することにより分散された炭酸錯体を形成することにより製造される。典型的には、スルホン酸はアルキル置換された芳香族炭化水素、たとえば萘酸及び(又は)抽出により得られる芳香族炭素のアルキル化による石油の分画から得られたものであり、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェ

ニル及びハロゲン誘導体、たとえばクロロベンゼン、クロロトルエン及びクロロナフタレンをアルキル化して得られるものである。アルキル化は触媒の存在下で行なうことができ、アルキル化剤は約 3 ~ 30 塩以上の炭素原子を有する。たとえばハロパラフィン、パラフィンの脱水素により得られるオレフィン、エチレン、プロピレンなどから製造されるポリオレフィンも含めて適している。アルカリールスルホン酸は一般に約 9 ~ 約 70 個若しくはそれ以上の炭素原子、好ましくは約 16 ~ 約 50 個の炭素原子をアルキル置換芳香族成分中に含有する。

これらアルカリールスルホン酸を中和する際に使用してスルホン酸塩を形成しうるアルカリ及びアルカリ土類金属化合物はマグネシウム、カルシウム及びバリウム、ナトリウム、リチウム及びカリウムの炭化物及び水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、カルボン酸塩、塩化物、ヒドロスルフィド、硫酸塩、亜硫酸塩及びエーテルを含む。その例は酸化カルシウム、水酸化カルシウム、亜酸マグ

- 165 -

- 898 -

- 166 -

ネシウム及び亜鉛マグネシウムである。上記したように、アルカリ土類金属化合物は、アルカリルスルホン酸の完全中和に要するよりも過剰に使用される。一般に、その量は完全中和に要する金属の化学量論量に約 100 ~ 220% の範囲であるが、少なくとも 125% を使用するのが好適である。

塩基性アルカリ土類金属アルカリルスルホン塩の様々な他の作成も、たとえば米国特許第 3,150,086 号及び第 3,150,083 号として知られ、ここではアルコキシド炭酸塩錯体を炭化水素溶剤—希釈法におけるアルカリルスルホン酸との加水分解によって造成される。

好適な M 9 スルホン酸添加剤は約 250 ~ 約 400 の範囲の全塩基数を有するアルキル芳香族スルホン酸マグネシウムであり、スルホン酸マグネシウム含有量は炭化物精油中に分散されたこの添加剤系全体の重量に約 25 ~ 約 32 重量% の範囲である。好適な C 8 スルホン酸添加剤は約 250 ~ 約 500 の範囲の全塩基数を有するアルキル芳香族スルホン

酸カルシウムであり、スルホン酸カルシウム含有量は炭化物精油中に分散されたこの添加剤系の全重量に約 25 ~ 約 32 重量% の範囲である。

使用する媒体の製造に際する特に慣利な方法の例としては、たとえば合成されたジブチルベンゼンスルホン酸のような塩溶性スルホン酸を過剰の石灰（たとえば重 1 当量より 10 当量）及びたとえばメタノール、ヘプチルフェノール若しくはその混合物のような促進剤、及びたとえば塩化のような溶剤と 50 ~ 150℃ に混合し、次いでこの塩化物質を均質物が得られるまで炭化する。スルホン酸、カルボン酸及びその混合物の媒体は、たとえば米国特許第 3,312,819 号公報に記載されたような方法で得ることができる。他の例はスルホン酸マグネシウム、その正マグネシウム塩、過剰の炭化マグネシウム、水、及び好ましくはさらにたとえばメタノールのようなアルコールの製造である。

スルホン酸カルボキシレート複合体及びカルボキシレート複合体、すなわちたとえばスルホン

- 167 -

酸とカルボン酸との混合物又はカルボン酸単独をスルホン酸の代りに使用する上記したような方法から得られるものは塩溶性値であって、少なくとも約 12 個の脂肪族炭素原子と約 24 個以下の脂肪族炭素原子とを有する第一脂肪族酸を包含する。これらの例は次のものを包含する：パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノレン酸、ドデカノン酸、ヘン酸など。開式カルボン酸も使用することができる。これらは芳香族及び脂環式酸を包含する。芳香族酸はベンゼノイド構造を有するもの（すなわちベンゼン、ナフタレンなど）及び脂溶性基若しくは少なくとも約 15 ~ 18 個の炭素原子、好ましくは約 15 ~ 約 200 個の炭素原子を全体として有する基を含むものである。芳香族酸の例はステアリン安息香酸、フェニルステアリン酸、モノ若しくはポリ-ワックス酸、安息香酸若しくはナフトエ酸（ここでワックス基は少なくとも約 18 個の炭素原子を有する）、セチルヒドロキシ安息香酸などを包含する。考えられる脂環式酸は少なくとも約 12 個、一般に約 30 個

の炭素原子を有する。この種の酸の例は石油ナフテン酸、セチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-ラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、ジ-オクチルシクロペンタンカルボン酸などである。カルボキシル基の酸基原子の一方若しくは両方が金属により交換された上記のチオカルボン酸も媒体も考えられる。

混合物におけるスルホン酸とカルボン酸との比は少なくとも 1 : 1（化学当量基準）であり、かつ一般に 5 : 1 未満、好ましくは 1 : 1 ~ 2 : 1 である。

「塩溶性値」及び「過剰塩基性値」という用語は、スルホン酸よりも化学量論的に多量で金属が存在する金属錯を意味するために使用される。

本明細書に使用する「媒体」という用語は、中性若しくは正金属塩に存在するよりも過剰の量で金属を含有する塩溶性金属錯を意味する。媒体の「塩基性」は、媒体の 1 g が滴定により測定して当量となる KOH の mg 数である。塩溶性錯を作成すべく一般に用いられる方法は、濃の正金属塩の

- 169 -

- 170 -

炭油溶液をたとえば酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硫酸塩若しくは硫化物のような金属中担剤と共に5度より高い温度で加熱し、かつ得られた物質を濾過することである。大過剰の金属を投入させるのに好適であるための中和工程における「促進剤」の使用は公知であり、かつこの種の粗産物の製造に好適である。促進剤として有用な化合物の例は、たとえばフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、酸化アルキルフェノールのようなフェノール性物質、ホルムアルデヒドとフェノール性物質との縮合生成物、たとえばメタノール、2-アロパノール、オクタノール、セロソルブ、カルビトール、エチレンジグリコール、ステアリアルアルコール及びシクロヘキサノールのようなアルコール；並びにたとえばアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェノールβ-ナフチルアミン及びチンシルアミンのようなアミン類を包含する。

一般に、上記方法により得られる塩基性粗産物は、その金属量数(TBN)がASTM規格-

2896により測定して約50未満となるまで二酸化炭素で処理される。多くの場合、Ca若しくはMg炭酸を少しずつ添加して塩基性の生成物を形成させ、かつ各部分の添加後に炭酸化するのが有利である。この方法により、極めて高い金属比(10若しくはそれ以上)を有する生成物が得られる。本明細書中に使用する「金属比」という用語は、スルホン酸錯体におけるアルカリ土類金属の当量数と、そこに存在するスルホン酸アニオンの当量数との比を意味する。たとえば、正スルホン酸錯体は1.0の金属比を有し、正塩よりも2倍過剰のカルシウムを含有するスルホン酸カルシウム錯体は2.0の金属比を有する。一般に、過剰塩基性の金属炭酸前成物は少なくとも約1.1、たとえば約1.1〜約30の金属比を有し、約2〜20の金属比が好適である。

塩基性スルホン酸塩をアンスラニル酸と反応させ、その酸に両者を約140〜200℃にて加熱するのがしばしば有利である。使用するアンスラニル酸の量は一般に、スルホン酸塩の10部当り約1重

- 171 -

量未満、好ましくはスルホン酸塩の40〜200部当り1部である。アンスラニル酸の存在は、スルホン酸塩の酸化及び腐蝕-阻止効果を向上させる。

塩基性アルカリ金属及びアルカリ土類金属スルホン酸塩は当業界にて公知であり、かつその製造方法はたとえば米国特許第3,027,325号、第3,312,618号及び第3,350,308号のような多くの特許公報に記載されている。これら及びその他多くの特許公報に記載されたスルホン酸塩は、いずれも本発明に使用するのに適している。

金属汚染防止剤(たとえば塩基性Ca及びMg塩)は好ましくは別々に作成され、次いで所望に応じ調節量で混合される。一般に、この種の別々に作成した汚染防止剤をその製造に用いた希酸剤若しくは溶剤の存在下で混合するのが便利である。

本発明に有用な他の酸化防止剤は油溶性の銅化合物を包含する。銅は、油中に任意適当な油溶性の銅化合物として配合することができる。油溶性という用語は、化合物が通常の配合条件下で油若

しくは添加剤パッケージに対し油溶性であることを意味する。銅化合物は第一銅若しくは第二銅型とすることができる。銅はジヒドロカルビルチオール若しくはジチオール環鎖の形態とすることができ、ここで銅はこれら化合物及び上記反応にて亜鉛と置換することでもできるが、1モルの酸化第一銅若しくは第二銅を1モル若しくは2モルのジチオール銅とそれぞれ反応させることができる。或いは、銅は合成若しくは天然カルボン酸の銅塩として添加することもできる。その例は、たとえば2-エチルヘキサノ酸、ステアリン酸若しくはパルミチン酸のようなC<sub>8</sub>〜C<sub>18</sub>脂肪族を包含するが、たとえばオレイン酸のような不飽和酸又はたとえば分子重200〜500のナフテン酸のような分枝カルボン酸又は合成カルボン酸が、得られるカルボン酸銅の向上した取脂性及び溶解性のため好適である。さらに、有用なものは一般式  
(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NCSS)nCu [式中、nは1若しくは2であり、かつR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一若しくは異なる1〜18個、好ましくは2〜12個の炭素原子を有する

- 172 -

- 173 -

-900-

- 174 -

ヒドロカルビル型であって、たとえばアルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、アルカリール及び置換式基のような基も包含する]の疎水性ジオカルバミン酸類である。R及びR'基として特に好適なものは2〜8個の炭素原子を有するアルキル基である。したがって、たとえばこれらの基はエチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、アチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロペニル、ブチニルなどとなることができる。換水性を得るには、一般に炭素原子の総数(すなわちR及びR')を約5若しくはそれ以上とする。上記したようなアルカリールスルホン酸塩を包含するスルホン酸類(すなわち遊置酸化されたアルキルフェニールの型)、石炭酸及びアセチルアセトン誘導体も使用することができる。

- 175 -

適である。分液剤に属する酸で上記したもののうち、特に好適なものはポリイソブチルコハク酸(PIBSA)である。これら物質は望ましくは、たとえば鉱油のような溶剤中に溶解させ、かつ金属支持物質の水溶液(若しくはスラリー)の存在下に加熱することができる。加熱は70〜約200℃で行なうことができる。110〜140℃の温度で完全に充分である。生成される塩に依り、反応を約140℃以上の温度に長時間、たとえば5時間以上わたって維持しないことが必要であり、さもないと塩の分解が生じうる。

銅酸防止剤(たとえばCUPIBSA、CUOLEATE又はその混合物)は一般に、最終精溜若しくは燃料組成物中に約50〜500重量ppmの金属量で使用される。

本発明に用いる銅酸防止剤は安価であり、かつ低濃度でも有効であり、したがって製品のコストを実質的に増大させない。貯えられる燃料は、しばしば従来の使用され、高価であって、より高濃度にて使用される酸防止剤で得られる結果よりも

有用な銅化合物の例はアルケニルコハク酸若しくは加水物の銅[Cu<sup>II</sup>及び又はCu<sup>I</sup>]塩である。塩自身は強塩性、中性若しくは弱酸性とすることができる。これらに、(a)無灰分分液剤の部で上記した少なくとも1個の遊離カルボン酸(若しくは加水物)を含有する任意の物質を(b)反応性金属化合物と反応させて作成することができる。適する酸(若しくは加水物)反応性金属化合物は、たとえば第一遷移若しくは第二遷移の水酸化物、炭化物、許炭塩、亜硫酸塩及び炭酸塩、或いは遷移性炭酸塩を包含する。

本発明における金属塩の例はポリイソブチル加水コハク酸のCu塩(以下、CUPIBSAと称する)、及びポリイソブチルコハク酸のCu塩である。好ましくは、使用される遷移金属はその2価型、たとえばCu<sup>II</sup>である。好適な質は、アルケニル基が約700より大きい数平均分子重(M<sub>n</sub>)を有するポリアルケニルコハク酸である。望ましくはアルケニル基は、約900〜1400及び2500までのM<sub>n</sub>を有し、約950のM<sub>n</sub>が特に好

- 176 -

ましくは良好である。使用する量において、銅化合物は潤滑油組成物の他の成分の性能を悪化しない。

銅酸防止剤の任意の有効量を潤滑油組成物に投入しうが、この種の有効量は前記潤滑油組成物に約5〜500(より好ましくは10〜200、さらに好ましくは10〜180、特に好ましくは20〜150(たとえば90〜120)ppmの銅を潤滑油組成物の重量に對し付与する銅酸防止剤の量であると考えられる。勿論、好適量は特にベースストック潤滑油の品質など他の因子に依存する。

酸防止剤としても知られる腐蝕防止剤は、潤滑油組成物と接触する非鉄金属部品の劣化を減少させる。腐蝕防止剤の例はホスホスルフィル炭化水素及びホスホスルフル化炭化水素とアルカリ土類金属炭化物若しくは水酸化物と、好ましくはアルキル化フェノール若しくはアルキルフェノールチオエステルの存在下かつ好ましくは二硫化炭素の存在下での反応により得られる生成物である。ホスホスルフル化炭化水素は、たとえばテルペン、C<sub>2</sub>〜C<sub>8</sub>オレフィン重合体の重質石

- 177 -

- 901 -

- 178 -

油フラクション（たとえばポリイソブチレン）のような適する炭化水素を 5〜30重量%の量の硫化物と 0.5〜15時間にわたり 85〜320℃の範囲の温度で反応させて製造される。ホスホスルフル化酸化水素の中期は、米国特許第 1,969,324号公報に教示されたように行なうことができる。

他の酸化阻止剤も成分日に加えて用いることにより、所望に応じさらに鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させ、これによりたとえばスラッジ及びワニス状沈着物が金属表面上に酸化生成物として形成するのを減少させ、さらに粘度増大をも低下させる。この種の他の酸化阻止剤は、好ましくは C8〜C12アルキル硫黄を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩（たとえばカルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウムエーオクチルフェニルスルフィドなど）を包含する。

摩擦改質剤は、適切な摩擦特性を潤滑油組成物（たとえば自動車トラスミッション油）に付与するよう作用する。

- 179 -

る。上記引例の開示を参考のためここに引用する。最も好適な摩擦改質剤はグリセリンモノー及びジ−オレイン酸エステル、並びにヒドロカルビル置換コハク酸置着しくは無水物のコハク酸エステル又はその金属塩、及びたとえば米国特許第 4,344,833号公報に記載されたようなチオビスアルカノールである。

流動点降下剤は、液体が流動しにくい状態に陥る速度を低下させる。この種の降下剤は周知されている。液体の凝縮流動性を一般に最適化するこれら添加剤の典型例は C8〜C18ジアルキルマレート／酢酸ニル共重合体、ポリマタクリレート及びフックスナフタレンである。

発泡抑制剤は、ポリシロキサン型の発泡剤、たとえばシリコーン性及びポリメチルシロキサンによって与えることができる。

本発明に耐燃剤として有用な有機の油溶性化合物は、たとえばポリオキシアルキレングリコール及びそのエステルのような非イオン型界面活性剤、並びにたとえばアルキルスルホン酸の塩のような

適する界面改質剤の代表例は界面活性剤エステル及びアミドを開示した米国特許第 3,933,659号；ポリイソブチル無水コハク酸−アミノアルカノールのモリブデン錯体を記載した米国特許第 4,176,074号；二量化脂肪酸のグリセリンエステルを開示した米国特許第 4,105,571号；アルカンホスホン酸を開示した米国特許第 3,779,928号；ホスホネートとオレアミドとの反応生成物を開示した米国特許第 3,778,375号；S−カルボキシーアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド、S−カルボキシーアルキレンヒドロカルビルスクシナミン酸及びその混合物を開示した米国特許第 3,852,205号；N−（ヒドロキシアルキル）−アルケニル−スクシナミン酸若しくはスクシンイミドを開示した米国特許第 3,879,306号；ジ−（脂肪酸アルキル）ホスファイトとエポキシドとの反応生成物を開示した米国特許第 3,932,290号；及びホスホスルフル化N−（ヒドロキシアルキル）アルケニルスクシンイミドの酸化アルキレンダクトを開示した米国特許第 4,028,258号に見られ

- 180 -

る。この種の界面改質剤を含む。この種の界面改質剤は化合物は公知であり、かつ慣用手段で製造することができる。本発明の油性組成物に耐燃防止添加剤として有用な非イオン型界面活性剤は一般に、たとえばエーテル結合のような多数の親油性基に基づくその界面活性特性を有する。エーテル結合を有する非イオン型界面改質剤は、水性系を有する有機基質を過剰の酸化アルキレン（たとえば酸化エチレン及びプロピレン）により所望数のアルコキシ基が分子中に導入されるまでアルコシル化して製造することができる。

好適な耐燃剤はポリオキシアルキレンポリオール及びその誘導体である。この種の物質は種々の供給源から市販入手することができる：ワイアンドット・ケミカルズ・コーポレーション社からのアルロニック・ポリオール；ダウ・ケミカル・カンパニー社から入手しうるポリグリコール-112-2、すなわち酸化エチレンと酸化プロピレンとから得られる液体トリオール；並びにユニオン・カーバイド・コーポレーション社から入手しうるテルギ

- 181 -

—902—

- 182 -

トール、すなわちドデシルフェニルもしくはモノフェニルポリエチレングリコールエーテル及びウコン、すなわちポリアルキレングリコール及び脂媒体。これらは本発明の改良組成物に賦剤として適する市販製品の少数例である。

ポリオール由身の他に、これらポリオールを各種のカルボン酸と反応させて得られるそのエステルも述べている。これらエステルを製造するのに有用な酸はラウリン酸、ステアリン酸、コハク酸及びアルキル-若しくはアルケニル-置換コハク酸であり、ここでアルキル-若しくはアルケニル基は約20個までの炭素原子を有する。

好適ポリオールはブロック重合体として作成される。すなわち、ヒドロキシ-置換化合物  $R-(OH)_n$  [ここで  $n$  は1~6であり、かつ  $R$  は一価若しくは多価アルコール、フェノール、ナフトールなどの環系である] を酸化プロピレンと反応させて、親水性ベースを形成させる。次いで、このベースを酸化エチレンと反応させて親水性部分を形成させる結果、分子は親水性部分と親水性

部分との両者を有する。これら部分の相対的寸法は、反応体の比、反応時間などを調節することにより調整でき、これは当業者に明らかである。すなわち、分子がベース油及び他の添加剤の存在の相違とは無関係に任意の調剤剤組成物に使用するのに適した賦剤の比で存在する親水性部分及び親水性部分を特徴とするポリオールを製造することは当業者の知識内である。

所定の調剤組成物に一層大きい油溶性が必要とされれば、親水性部分を増大させかつ又は親水性部分を減少させることができる。より大きい水中油型エマルジョンの破砕能力が要求されれば、親水性部分及び(又は)親水性部分を調節してこれを達成することができる。

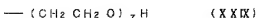
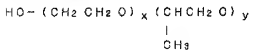
$R-(OH)_n$  の化合物の例はたとえばアルキレングリコール、アルキレントリオール、アルキレンテトラールなどのアルキレンポリオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マニトールなどを包含する。たとえばア

- 183 -

ルキル化された一価及び多価フェノール及びナフトールのような芳香族にヒドロキシ化合物も使用することができる。たとえばヘプチルフェノール、ドデシルフェノールなどがある。

他の適する単化剤は、米国特許第 3,096,827 号及び第 2,674,619 号公報に開示されたエステルを包含する。

ブルロニック・ポリオールの名称でフィアンドッテ・ケミカル・カンパニー社から入手しうる液体ポリオール及びその相同様なポリオールが特許として特許に開示されている。これらブルロニック・ポリオールは式：



[式中、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  は1より大きい整数であって、 $-CH_2CH_2O-$  基が約10~約40重量%のグリコールの全分子量を占め、このグリコールの平均分子量が約1000~約5000となるよう

にする]

に相当する。これら生成物は、先ず最初に酸化プロピレンをプロピレングリコールと縮合させて式：



の親水性ベースを生成させることにより製造される。次いで、この縮合生成物を酸化エチレンと反応して、分子の両末端に親水性部分を付加する。最も良好な結果を得るには、酸化エチレン単位が分子の約10~約40重量%を占めるべきである。ポリオールの分子量が約2500~4500であり、かつ酸化エチレン単位が分子の約10~約15%を占めるような生成物が特に適している。約4000の分子量と  $(CH_2CH_2O)$  単位に属する約10%を占めるポリオールが特に良好である。さらに、有用なものはアルコシル化脂肪族アミン、アミド、アルコールなどであって、 $C_8 \sim C_{16}$  アルキル-置換フェノールにより型型されたアルコシル化脂肪族脂媒体を包含し(たとえばモノ-及びジ-ヘプ

- 185 -

-903-

- 186 -



チル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル及びトリデシルフェノール)、これらは米国特許第 3,849,501号公報に記載されており、これを参照するためここに引用する。

本発明のこれらの組成物はさらに、たとえば上記したような他の添加剤及び他の金属含有添加剤、たとえばバリウム及びナトリウムを含むものを含むこともできる。

本発明の潤滑組成物はさらに、鉛支持硫黄阻止剤を含むこともできる。典型的には、この種の化合物は 3〜50個の炭素原子を有するチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体、及びその混合物である。好適物質は、1, 3, 4-チアジアゾールの誘導体であって、たとえば米国特許第 2,719,125号; 第 2,719,126号及び第3,067,9321号各公報に記載されている。特に好適なものは化合物 2, 5-ビス(γ-オクタジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾールであってアモコ 150として市販されており、或いは2, 5-ビス(ノニルチオ)-1, 3, 4-チアジアゾールであ

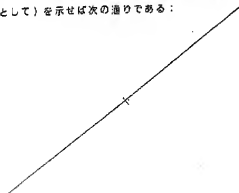
ってアモコ 158として入手しうる。他の両端に通ずる物質も米国特許第 3,821,235号; 第 3,904,537号; 第 4,097,387号; 第 4,107,050号; 第 4,136,043号; 第 4,166,298号及び第 4,193,682号各公報に記載されている。チオジアゾールメルカプタンの誘導体、たとえばエステル、ハロゲン化カルボン酸との縮合生成物、アルデヒド及びアミン、アルコール若しくはメルカプタン、アミン酸、ジチオカルバメートとの反応生成物、脂肪酸分枝剤との反応生成物(たとえば米国特許第 4140643号及び米国特許第 4136043号)、並びにハロゲン化硫黄及びオレフィンとの反応生成物である。

他の適する添加剤はチアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェナミドであって、たとえば英国特許第 1,560,830号公報に記載されている。これらの化合物を潤滑組成物中に含ませる場合、これらは組成物の重量に対し 0.01〜10重量%、好ましくは 0.1〜5.0重量%の量で存在させるのが好適である。

- 187 -

これら多くの添加剤の機能は複合的作用、たとえば分散-酸化阻止の性質を付与することができ、この手段は周知されており、ここにはさらに説明する必要がない。

これらの潤滑の添加剤を含む場合、組成物は一般にその通常の付随機能を与えるのに有効な量でベース油中に配合される。充分配合された油におけるこれらの添加剤の代表均有効量(各活性成分として)を示せば次の通りである:



- 188 -

組成物	重量% A, I. (好適)	重量% A, I. (広範囲)
成分 A	4〜7	2〜10
成分 B	0.5〜4	0.2〜6
成分 C	1.0〜2	0.8〜3
粘度改質剤	0〜4	0〜12
洗剤	0.01〜0.4	0.01〜0.6
腐蝕防止剤	0.01〜0.5	0〜1.5
他の酸化阻止剤	0〜1.5	0〜5
流動点降下剤	0.01〜0.5	0.01〜1.0
清浄剤	0.001〜0.01	0.001〜0.1
他の摩耗防止剤	0.001〜1.5	0〜5
摩損改質剤	0.01〜1.5	0〜5
潤滑ベース油	残部	残部

好ましくは、成分(B)が酸化アルキル亜ヒドロキシ芳香族化合物(たとえば酸化アルキル亜ヒドロキシ芳香族化合物)からなる場合、酸化アルキル亜ヒドロキシ芳香族化合物は充分配合された油中に約 2〜8重量%、好ましくは約 2.2〜4重量%の

- 189 -

- 904 -

- 190 -

量で用いられる。それより少量の硫化アルキル鹽基ヒドロキシ芳香族化合物も使用することができる（たとえば約 0.5~3 重量%量で使用される）。この種の化合物と他の溶剤性酸防止剤（たとえば上記）との混合物を成分（B）としてここに使用する場合には、たとえば溶剤性有機化合物、油溶性アミン酸防止剤、油溶性有機酸鹽、油溶性有機酸酐、油溶性有機酸誘導基、油溶性有機ジエーテル誘導基及びその混合物との混合物）がある。

他の添加剤を使用する場合、必ずしも必要ではないが、本発明の新規な洗剤阻止剤／兼防汚防止剤混合剤の溶解や濃縮しは放散源と一致すると、それ以上の前記他の添加剤とかなる添加剤混濁物を生成するの防止として【前記添加剤は添加剤混合物を生成する場合、ここでは添加剤パッケージと称する】これにより数種の添加剤を同時にベース油に添加して潤滑油組成物を形成することができ、潤滑油中への添加剤混濁物の溶解は、薬剤により多少の温度加熱を伴う混合により容易

化することもできるが、これは必須でない。樹脂層、すなわち添加剤パッケージは食料包材には、添加剤パッケージを所定濃度のベース潤滑剤と混合する場合には、最終形成物に所望濃度を与えるのに適切な量にて添加剤を含有するよう処方される。すなわち、本発明の相度分分割剤／融化防止剤／摩擦防止潤滑混合物を少量のベース油に或いは他の相溶性溶剤に他の所望の添加剤と共に所望した適切な比率で典型例には約 2.5:1 から約 85:15、好ましくは 15:1 から約 75:25 重量、特に好ましくは約 25:1 から約 50:50 重量の添加剤の合計量で該成分を含有する添加剤パッケージを形成することができ、強抑はベース油である。

最終組成物は典型的には約10重量%の顔料剤パッケージを使用することができ、残部はベース油である。

ここに示した重量%は全て(特記しない限り)添加剤の活性成分(A. I.)及び(又は)添加剤パッケージの全重量、すなわち各添加剤のA. I. 重量と全油若しくは剤原剤の重量との合

計である組成の全體に基づいている。

【妻離例】

以下、実施例により本発明をさらに説明し、これら実施例において部数は特記しない限り全て重量部である。

例

一連の充分配合されたSAE 15W40潤滑油を第I表に示される成分を用いて作成した。

## 添 加 剤

## 試 験 組 成 物 (容 量 %)

	比較 A	比較 B	例 1	例 2
PBSA-PAM分散剤 (1)	7.57	5.54	7.57	7.57
酸化アルキルフェノール酸化防止剤 (2)	2.83	1.8	2.83	2.83
ジアルキルジチオホスホン酸亜鉛摩擦防止剤 (3)	1.75	1.45	1.35	1.35
過硫酸性スルホン酸マグネシウム洗剤防止剤 (4)	1.19	1.45	0.51	0.51
粘度増大剤 (5)	8.82	--	8.20	8.40
ベース油 (6)	残部	残部	残部	残部
TBN (7)	8.4	8.0	5.0	5.0
SASH (8)	0.85	0.84	0.44	0.5

- 194 -

注:

(1) 5.93 容量%のポリイソブチレンスルホキシド (1.56 重量%N、950 $\eta$ nPIB、1.0SA:PIBモル比、0.35 重量%B、51.5 重量%a i) と 1.64 容量%のポリイソブチレンスルホキシド (1.45 重量%N、1300 $\eta$ nPIB、1.2SA:PIBモル比、0.32 重量%B、50.8重量%a i) との混合物。ここで用いるSA:PIBモル比は、上記スルホキシドを形成するポリイソブチレンの1モル当りに反応した無水コハク酸のモル数を意味する。

(2) 純化ノニルフェノール (70重量%a i、7重量%S)。

(3) 比較例A: 1.45 容量%のジヒドロカルビルジチオホスホン酸亜鉛 (ZDDP) 摩擦防止添加剤 (ここでアルキル基は 8 値の炭素原子を有し、かつR2 S5 をイソオクチルアルコールと反応させて約 7 重量%の炭化レベルを与えることにより作成した); 0.30 容量%の (ZDDP) 摩擦防止

添加剤 (ここでアルキル基は約 4~5 値の炭素原子を有するこれら基の混合物とし、かつP2 S5 を約65%のイソブチルアルコールと35%のアミルアルコールとの混合物と反応させて約 8 重量%の炭化レベルを与えることにより作成した)。比較例B及び例1: 1.45 容量% (ここでアルキル基は 8 値の炭素原子を有し、かつR2 S5 をイソオクチルアルコールと反応させて約 7 重量%のZDDP摩擦防止添加剤の炭化レベルを与えることにより作成した)。

(4) 過硫酸性Mgスルホン酸塩 (アルキルベンゼンスルホン酸に基づく)、400TBN、51.7重量%a i; 9.2重量%Mg。

(5) 比較例A及び例1=エチレン-プロピレン共重合体粘度増大剤向上剤混合物 (43重量%エチレン; 2.8増粘効果; 10.0重量%a i); 例2=分散剤粘度増大剤向上剤混合物 (炭素含有エチレン-プロピレン共重合体 0.3重量%N; 1.3増粘効果; 23重量%a i)。

(6) 主として溶剤 150中性能ベース油。

- 196 -

-905-

- 197 -

(7) 全塩量数: ASTM D 2896。

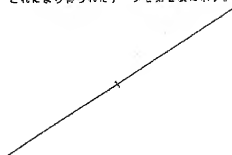
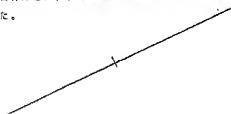
(8) 全硫酸化灰分レベル (ASTM D 574)。

これら組成物をカミンSTC-400フィールド試験(荷重-冷凍トレラ: 20,000ポンド、燃車両重量、約80%負荷振数; 米国大衆使用(アラスカを除く)にかけ、ダラスから太平洋北西部まで牽引し、その間、0.3重量%硫黄のディーゼル燃料を使用した。

さらに、上記試験には次の市販のSAE15W40潤滑油も含まれた。これら組成物は無灰分散剤と過塩基性アルカリ土類金属洗剤防止剤とワビドロカルビルタチオオ環炭素潤滑防止剤とを含有した。

比較試験油	重量% SASH	重量% (72893)
油C	1.0	10
油D	1.1	12
油E	0.72	6.9
油F	1.0	10
油G	1.0	8
油H	1.0	8
油I	1.0	8
油J	0.9	7
油K	1.95	14

これにより得られたデータを第Ⅲ表に示す。



選 星 表

選星表	比 較											例
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
走行距離単位	195K	207K	175K	195K	211K	189K	183K	123K	209K	183K	177K	市販車 平均
平均スラッシュ	9.64	9.78	9.76	9.63	9.75	9.81	9.76	9.74	9.74	9.73	9.78	12.8 189K
TGF、%	67	40	40	70	56	-	63	64	84	59	63	0.04 9.76
第二GF、%	39	39	34	40	85	-	73	40	47	78	30	15 35
第三GF、%	8	5	0	1	15	-	6	5	6	10	3	29.8 66
4GFデメリット	0.59	1.29	0.32	0.67	1.06	-	0.63	0.71	0.21	2.21	0.7	5.9 4.4 2
												0.92 0.66 1.8
クラウンランド	8	9	24	10	7	15	7	22	43	15	62	20.2 17.6 10
重量減率、%	17	35	59	35	29	45	39	33	49	32	35	37.1 11.0 31
軽便減率、%	1	0	0	0	1	0	3	8	0	0	5	1.6 2.6 12
クリーン、%	21.59	28.42	28.2	22.73	36.37	-	31.47	28.11	27.55	35.14	20.4	27.86 5.4 26.4
全ラントデメリット	5.13	5.44	1.88	3.51	10.00	-	3.19	4.19	3.69	4.88	2.0	4.39 2.31
アンダークラウンデメリット	137	115	179	138	199	-	189	140	167	185	137	151.7 29.0 1.8
TTL、非群間デメリット	987	1073	872	889	2144	-	1574	1022	1059	1840	703	1217 471 1355
全群間デメリット	524	413	609	1024	459	513	612	694	312	332	613	536 260 359
選星特性M1/QT												

- 200 -

- 201 -

第 3 表 (続き)

測 定 項	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	市価連、平均、第1 シマ (G)
シリンダライナ	0.0075	0.0018	0.0028	0.0018	0.0023	0.0025	0.0008	0.0022	0.0017	0.0015	0.0015	0.00185 0.0008 0.0017
最大値、インチ	0.0012	0.0012	0.0022	0.0012	0.0021	0.0023	0.0007	0.0015	0.0013	0.0013	0.0013	0.0015 0.0025 0.0017
平均値、インチ	0.0006	0.0006	0.0013	0.0006	0.0010	0.0012	0.0004	0.0009	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008 0.0003 0.0010
インチ/100KMI	83	93	96	95	92	92	88	94	92	93	80	90.6 4.9 89
孔数、%	7	7	2	2	8	7	9	7	9	7	9	8.7 2.5 9
孔数、%	0.025	0.006	0.024	0.028	0.027	0.027	0.030	0.027	0.025	0.025	0.022	0.026 0.002 0.022
No. 1	0.031	0.030	0.028	0.030	0.028	0.031	0.031	0.028	0.030	0.030	0.024	0.029 0.002 0.026
No. 2	0.024	0.027	0.023	0.029	0.026	0.025	0.028	0.028	0.027	0.025	0.024	0.026 0.002 0.026
No. 3	0.024	0.020	0.019	0.020	0.019	0.025	0.025	0.020	0.019	0.021	0.014	0.021 0.003 0.014
No. 4	0.024	0.020	0.019	0.020	0.019	0.025	0.025	0.020	0.019	0.021	0.014	0.021 0.003 0.014
コン・ロッド・バッキング、%C4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ロッド	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ギャップ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※ピストン底面測定値は、一部測定は測定値かつピストン使用。

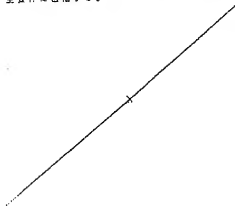
- 202 -

- 203 -

図1表におけるデータから見られるように、例1の油は残余の性能特性を全く満足にすることなく悪劣なクラウンランド特性を与える。

図 3

例1の低炭分潤滑油を通常の他のエンジン試験にかけ、これにより得られたデータを第IV表に要約する。見られるように、例1の油は産業品質ディーゼル潤滑油に関する米国石油協会C E仕様の要件に合格する。



- 204 -

エンジン試験*	第 IV 表		合格/失格
	前3試験結果	API(CE)限界	
1-3B			
全バベリング磨損損失, mg	33.8	50max	合格
カナビラ-1G/2 (480時間)			
TGF	54	80max	合格
WTD	204	300max	
マックT-6			
油消費, ボンド/Hp-hr	0.00049	0.0014max	合格
全デメリット	649	650max	
最大アラウドネス, インチ	0.009	0.020max	
リング磨損損失, mg	307	350max	
新底上昇, cSt	4.2	14max	
マックT-7	112	90min	
マックT-7			
100~150時間範囲	0.0092	0.040max	合格
向上比, cSt/hr			
クランズNTS-400			
油消費	9.2	25max	合格
クラウンランド試験, %	12.1	40max	
第3ランドデメリット	0.0000	0.002max	
ローラー・フォロアー・ピン磨耗, インチ			

\*自潤滑工学協会仕様J183に記載された低炭分試験法。

- 205 -

-910-

- 206 -

本発明の炭化分は、好ましくは 1重量%未満、より好ましくは 0.5重量%未満、さらに好ましくは 0.3重量%未満（たとえば約 0.1〜約 0.3重量%）、特に好ましくは 0.1重量%未満（たとえば 100〜500ppm 濃度）の硫黄含有量を有する通常液体の燃料を用いる燃料ディーゼルエンジンに用いられる。この種の通常液体の燃料は、たとえばディーゼル燃料または ASTM 仕様 D 396 により規定されたような燃料油などの炭化水素質石油留分を包含する。圧縮点火エンジンも同様に通常液体の燃料組成物を使用することができ、これら組成物はたとえばアルコール、エーテル、有機ニトロ化合物など（たとえばメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタン）のような非炭化水素物質を含み、これらも本発明の範囲内であり、さらにたとえばトモロコシ、アルファルファ、シェール油及び石炭のような燃料源若しくは鉱物源から得られる液体燃料も存在する。1種若しくはそれ以上の炭化水素質燃料と 1 種若しくはそれ以上の非炭化水素質材

料との混合物である造形媒体の燃料も考えられる。この種の混合物の例はディーゼル燃料とエーテルとの組合せである。特に好適なものは 12 ディーゼル燃料である。これら油は天然ガス燃料のエンジンにも使用することができ、これらエンジンには一般に圧縮されかつ炭化された天然ガスを含有する貯蔵器から燃料が供給される。メタノール及び天然ガスエンジンが、本発明の油と組合せて、たとえばディーゼルトラック、バスなどの車両のエンジン排気からの低粒子放出を最小化させるのに特に有用である。

本発明の潤滑油は、少なくとも 1 個のシリンダ（一般にエンジン 1 個当たり 1〜8 個若しくはそれ以上のシリンダ）を有するディーゼルエンジンのクランクケースに特に有用であり、エンジン内には垂直方向で両側柱状するようピストンを収納し、このピストンに密着トップランドを設ける。すなわち、ピストンのトップランドとシリンダ壁部ライナとの間の距離を減少させて、シリンダの着火室（ここでは燃料を燃焼させて動力を発生させる）

- 207 -

にて発生する粒子の量を最小化させるシリンダにつき特に有用である。この種の密着トップランドは、燃料経済の向上及びシリンダにおける燃焼的圧縮比の増大をも与えることができる。トップランドは、一般に胴部ピストンリング溝部の上方面におけるほぼ円筒状ピストンの領域を備え、したがってトップランドは一般に円形断面（ピストンの長手軸に沿って切斷）を特徴とする。トップランドの外周にはほぼ垂直な表面を備え、これをシリンダライナの垂直壁部に対してほぼ平行に設計する（この種のトップランドをここでは「円筒状トップランド」と称する）。或いは、好適にはトップランドをピストンの中心方向へトップランドがトップピストンリング溝部及びピストンの最上表面、すなわち「クランク」に隣接する点からピストンの中心方向へ内方向に傾斜することもある。トップランドとシリンダ壁部ライナとの間の距離（ここでは「トップランドクリアランス」と称する）は、好ましくは円筒状トップランドにつき約 0.010〜0.030 インチの範囲である。傾斜トップラ

- 208 -

ンドについては、下側トップランドクリアランス（すなわちトップランドがトップランドピストンリング溝部に隣接する点におけるトップランドクリアランス）は、好ましくは約 0.005〜0.030 インチ、より好ましくは約 0.010〜0.020 インチであり、さらに上側トップランドクリアランス、すなわちピストンクランクにおけるトップランドクリアランスは、好ましくは約 0.010〜0.045 インチ、より好ましくは約 0.015〜0.030 インチである。トップランドクリアランスは上記寸法以下（たとえば 0.005 インチ未満）としうるが、この種の小さい間隔が望ましくないピストンのトップランド部分とシリンダ壁部との接触をエンジン動作中に与えないものとする（この接触はライナに対して生ずる損傷のため望ましくない）。一般に、トップランドの高さ（すなわちシリンダ壁部ライナに沿ってトップランドの底部からトップランドの頂部まで測定した垂直距離）は約 0.1〜約 1.2 インチであり、これは一般に 4 サイクルディーゼルエンジンにつき約 0.2〜1.2 インチであり、2

- 209 -

-911-

- 210 -



サイクルディーゼルエンジンについては約 0.1~0.5インチである。この種の密着トップランドを有するディーゼルエンジン及びピストンの設計は当業者の知識内であり、ここに詳細に説明する必要はない。

本明細書中に用いる「油溶性」という用語は、固定された添加剤若しくは物質が適する程度により油中に可溶性、溶解性又は安定分散性となることを意味する。尚明にするため、「油溶性」という用語は、必ずしも添加剤若しくは物質が全ゆる比率で油中に可溶性である（又は溶解性、懸濁性若しくは懸濁しうる）ことを意味しない。しかしながら、たとえば添加剤は油中に、この油を用いる環境にて初期の効力を発揮するのに充分な程度まで可溶性（又は安定分散性）であることを意味する。さらに他の添加剤の追加投入も、所望に及び、その特定混合体アダクトの高レベルの投入を可能にする。

以上、本発明の原理、好適実施例及び操作方式につき詳細に説明したが、本発明はこれらのみに

限定されず、本発明の態様及び範囲内において多くの改変をなしうるのが当業者には了解されよう。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例3に要約したNTC-400油消費試験における燃料費と試験時間との関のプロット図である。

代理人の氏名 金 内 基

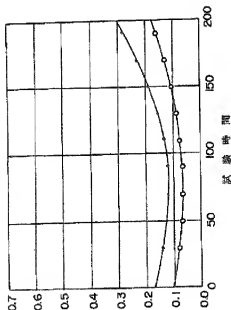
同 風 間 弘 彦



図面の符号 (内容に要する)

FIG.1

NTC-400 油消費 中取点における



O = 例3の油消費  
● = 比較例 CTO1~3

【公報種別】特許法  
【部門区分】第3部  
【発行日】平成10

【公開番号】特開平  
【公開日】平成3年  
【年道号数】公開特  
【出版番号】特開平  
【国際特許分類第6

C10M 167/00  
// C10M 159/16  
(C10M 167/00

129:93

129:95

133:56

133:58

133:54

149:22

159:16

137:10

129:10

133:04

135:20

137:02

137:04

(C10M 159/16

145:04

149:22

C10M 10:04

30:04

30:10

40:25

【F1】

C10M 167/00

C10M 159/16

## 第1頁の続き

⑥Int. Cl.<sup>8</sup>

// C 10 M 159/16

(C 10 M 167/00

129:93

129:95

133:56

133:58

133:54

149:22

159:16

137:10

129:10

133:04

135:20

137:02

(C 10 M 159/16

145:04

149:22)

C 10 N 10:04

30:04

30:10

40:25

識別記号

序内整理番号

8217-4H

A 8217-4H

手続料有償工程 (方式)

補正の対象

図 番 (第1図)

1 通

平成2年8月21日

特許庁長官 堀 松 敏 殿

事件の表示 平成2年特許第87599号

補正の内容 別紙の通り

図面の浄書 (内容に変更なし)

発明の名称 内燃機実用の改良された低炭分潤滑油組成物

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・

インコーポレイテッド

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

協建工業会館3階 (電話273-6435番)

氏 名 (5781) 井澤士 倉 内 基 弘

同

住 所 同上

氏 名 (5777) 井澤士 堀 松 敏 弘

補正命令通知の日付 平成2年7月31日





